ACTA PHYSICA POLONICA

TOM IV, ZESZ. 1/2.
VOL. IV, FASC. 1/2.

WARSZAWA 1935
WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Fizycznego
Conseil de la Société Polonaise de Physique

Przewodniczący — Président:

Cz. Białobrzeski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Wice-przewodniczący — Vice-président:

Dr. Stefan Pieńkowski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Członkowie Zarządu — Membres du Conseil:

Dr. Władysław Kapuściński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Dr. Stanisław Mrozowski, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Dr Wacław Werner, Docent Politechniki Warszawskiej

Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa — Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société:

Dr. Mieczysław Jeżewski, Profesor Akademji Górniczej, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego

Dr. Józef Patkowski, Profesor Uniwersytetu Stefana Batorego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego

Dr. Tadeusz Pęczalski, Profesor Uniwersytetu Poznańskiego, Przewodniczący Oddziału Poznańskiego

Dr. Szczepan Szczeniowski, Profesor Uniwersytetu J. Kazimierza, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego

Dr. Mieczysław Wolfke, Profesor Politechniki Warszawskiej, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

Adres Zarządu Głównego Towarzystwa
Adresse du Conseil de la Société

Warszawa, Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu, ul. Oczki 3
Varsovie, Institut de Physique Théorique de l'Université, 3, rue Oczki.

Adres Redakcji „Acta Physica Polonica"
Adresse de la Rédaction des „Acta Physica Polonica"

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu, ul. Hoża 69
Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université, 69 rue Hoża.

Redaktor: *Prof. Dr. Stefan Pieńkowski*
Wydawca: *Polskie Towarzystwo Fizyczne*

ACTA PHYSICA POLONICA

ACTA PHYSICA POLONICA

TOM IV
VOLUME IV

WARSZAWA 1935
WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Drukarnia i Litografja „JAN COTTY", w Warszawie, Kapucyńska 7.

SPIS RZECZY TOMU IV.

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME IV.

Str.
Page

Przemówienie wstępne J. M. Rektora Prof. Dr. Stefana Pieńkowskiego na uroczystej Akademji ku czci ś. p. Marji Skłodowskiej-Curie . . . XIII

Ludwik Wertenstein. L'Oeuvre scientifique de Madame Marie Skłodowska-Curie XXI

Boris Čoban. Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen . . . 1

Feliks Joachim Wiśniewski. Remarque sur les ondes électromagnétiques de discontinuité 17

Tomislav Pinter. Über die Reihe der Zustandsgleichungen 23

S. Derevjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew. Die thermodynamischen Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der vereinfachten Jacynaschen Zustandsgleichung *(He, Ne, H_2)* 37

A. Piekara. Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. I. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. I. 53

B. Milianczuk. Über die Summenregeln in normalen „erzwungenen" Dipolmultiplets. — Reguły sumacyjne w normalnych „wymuszonych" multipletach dipolowych 65

A. Piekara. Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. II. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. II. 73

J. Starkiewicz. Sur la valeur du coefficient d'absorption des rayons gamma du radium dans le glucinium. — O wartości spółczynnika absorbcji promieni γ radu w berylu 79

Jan Nikliborc. Über ein einfaches Manometer zur Messung tiefer Drucke. — Prosty manometr do pomiaru niskich ciśnień 85

M. Jeżewski i *M. Mięsowicz.* Über die Leitfähigkeit mesomorpher Körper in nematischer Phase. — O przewodnictwie ciał mesomorficznych w fazie nematycznej 97

Alojzy Kotecki. Contribution à la question des caractéristiques de l'arc électrique. — Przyczynek do zagadnienia charakterystyki łuku elektrycznego 113

Str.
Page

W. Ścisłowski. Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten. — O prądach początkowych w cienkich warstwach parafiny 123
Jerzy Zieliński. Nowy typ iskiernika. — Un nouvel éclateur électrique . . 135
Jerzy Zieliński. Sur la polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å de fluorescence de la vapeur saturée de mercure. — O polaryzacji pasm 2540 Å i 2650 Å we fluorescencji nasyconej pary rtęci 139
Marjan Puchalik. Dipolmoment und chemische Struktur 145
J. Kreisler. Die Übergangswahrscheinlichkeiten im zweifach angeregten Heliumatom. — Prawdopodobieństwa przejść podwójnie pobudzonego atomu helu 151
A. Piekara. Théorie de l'effet du champ magnétique et électrique sur la constante diélectrique. — Teorja wpływu pola magnetycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną 163
M. Wolfke. Les électrons secondaires du neutrino.—Wtórne elektrony neutrino 177
S. Ziemecki. Rock salt absorption of cosmic rays. — Pochłanianie promieni kosmicznych przez sól kamienną 183
Maximilian Plotnikow, jr. Über den photogaskinetischen Effekt 195
Felix Joachim Wiśniewski. Sur les effets Zeeman anormaux 205
Marja Okóń. Sur la polarisation des bandes de fluctuation de la fluorescence de la vapeur de zinc. — O polaryzacji pasm fluktuacyjnych we fluorescencji pary cynku 215
Dobiesław Doborzyński. Die Cuthbertsonschen Verhältnisse in der dielektrischen Polarisation der Elemente. — Stosunki Cuthbertsona w polaryzacji dielektrycznej pierwiastków 219
Witold Jacyna. Evaluation de l'échelle thermodynamique. — Obliczenie skali termodynamicznej 243
I. Postępska. Harmonischer Oszillator nach der Diracschen Wellengleichung. — Oscylator harmoniczny według równania Diraca . . . 269
L. Jansons. Der Zeemaneffekt der „erzwungenen" Linien im Heliumspektrum. — Zjawisko Zeemana dla prążków „wymuszonych" widma helu 281
Brunon Piekara. O anomalnem zachowaniu się stałej dielektrycznej niektórych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepnięcia. — Sur une anomalie de la constante diélectrique de quelques acides organiques au voisinage du point de solidification 303
A. Jabłoński. Weitere Versuche über die negative Polarisation der Phosphoreszenz. — Dalsze badania ujemnej polaryzacji fosforescencji . . . 311
V. S. Vrkljan. Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B. Čoban: „Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen" 325
Lj. Šplait. Antwort auf die Kritik der Arbeit von B. Čoban seitens Herrn Vrkljan 329
Peter Pringsheim. Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen 331
Peter Pringsheim und H. Vogels. Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen 341
A. Piekara. Nouveaux appareils de laboratoire pour production des hautes tensions, fonctionnant sur courant continu. — I. „Multiplicateur de tension" et „doubleur de tension". — Nowe aparaty laboratoryjne do otrzy-

Str.
Page

mywania wysokich napięć ze źródła prądu stałego. — I. „Multiplikator napięcia" i „zdwajacz napięcia" 345
B. Twarowska. Sur les spectres de fluorescence de biacénaphtylidène, de fluorocyclène et de fluorène à l'état solide et en solution. — O widmach fluorescencji biacenaftylidenu, fluorocyklenu i fluorenu w stanie stałym i w roztworze 355
B. Twarowska. Sur les spectres de fluorescence de quelques colorants organiques à l'état solide. — O widmach fluorescencji kilku barwników organicznych w stanie stałym 369
A. Jabłoński. Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte in festen Medien eingebettete Moleküle. — O absorbcji i emisji światła przez uporządkowane zbiory cząsteczek znajdujących się w ośrodkach stałych 371
A. Jabłoński. Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzoszillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photolumineszenz. — O wyznaczaniu anizotropji przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fluorescencji 389
Z. Chraplywyj. On the Lorentz equation of motion in the new electrodynamics. — O równaniu ruchu Lorentza w nowej elektrodynamice . . . 395
S. Mrozowski. Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberdeutrids. — O widmie pasmowem zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci . 403
B. Matuła. Die Rekursionsformeln der verallgemeinerten Kugelfunktionen. — Wzory rekurencyjne uogólnionych funkcyj kulistych 419
I. Adamczewski. Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. II. — O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena. II. 427
F. Duschinsky. Zur Methodik der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten. . 435
J. Starkiewicz. Sur une méthode nouvelle d'enregistrement de coïncidences avec deux compteurs Geiger-Müller. — O nowej metodzie liczenia koincydencyj impulsów liczników Geigera-Müllera 447
T. Dryński. Über die sekundäre Struktur der *K*-Absorptionskante des *Cu* in einigen chemischen Verbindungen. — O wtórnej budowie krawędzi *K* absorbcji *Cu* w niektórych związkach chemicznych 463
A. Wrzesińska. Über die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger organischer Moleküle. — O widmach absorbcji i luminescencji kilku barwników organicznych 475
A. Kotecki. Die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des *Cd*-Dampfes. — Pasma fluktuacyjne w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu 489

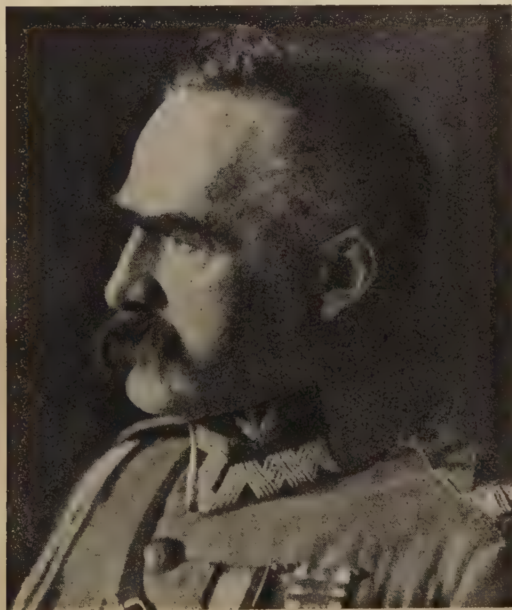
JÓZEF PIŁSUDSKI

PIERWSZY MARSZAŁEK POLSKI

WSKRZESICIEL PAŃSTWA POLSKIEGO

PROTEKTOR NAUKI POLSKIEJ

ZAKOŃCZYŁ CAŁKOWICIE OJCZYŹNIE ODDANE ŻYCIE
DN. 12 MAJA 1935 R.



HOŁD JEGO PAMIĘCI SKŁADA

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

Pamięci

MARJI SKŁODOWSKIEJ-CURIE

w hołdzie



MARJA SKŁODOWSKA-CURIE

7. XI. 1867 — 4. VII. 1934.

SPIS RZECZY ZESZ. 1/2 TOMU IV.

TABLE DES MATIÈRES DU FASC. 1/2, VOL. IV.

Str.
Page

Przemówienie wstępne J. M. Rektora Prof. Dr. Stefana Pieńkowskiego na uroczystej Akademji ku czci ś. p. Marji Skłodowskiej-Curie XIII

Ludwik Wertenstein. L'Oeuvre scientifique de Madame Marie Skłodowska-Curie XXI

Boris Čoban. Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen . . 1

Feliks Joachim Wiśniewski. Remarque sur les ondes électromagnétiques de discontinuité 17

Tomislav Pinter. Über die Reihe der Zustandsgleichungen 23

S. Derevjankin, A Obnorsky und T. Parfentjew. Die thermodynamischen Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der vereinfachten Jacynaschen Zustandsgleichung (*He, Ne,* H_2) 37

A. Piekara. Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. I. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. I. 53

B. Milianczuk. Über die Summenregeln in normalen „erzwungenen" Dipolmultipletts. — Reguły sumacyjne w normalnych „wymuszonych" multipletach dipolowych 65

A. Piekara. Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. II. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. II. 73

J. Starkiewicz. Sur la valeur du coefficient d'absorption des rayons gamma du radium dans le glucinium. — O wartości spółczynnika absorbcji promieni γ radu w berylu 79

Jan Nikliborc. Über ein einfaches Manometer zur Messung tiefer Drucke. — Prosty manometr do pomiaru niskich ciśnień. 85

M. Jeżewski i M. Mięsowicz. Über die Leitfähigkeit mesomorpher Körper in nematischer Phase. — O przewodnictwie ciał mesomorficznych w fazie nematycznej 97

Alojzy Kotecki. Contribution à la question des caractéristiques de l'arc électrique. — Przyczynek do zagadnienia charakterystyki łuku elektrycznego 113

Str.
Page

W. Ścisłowski. Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten. — O prądach początkowych w cienkich warstwach parafiny 123
Jerzy Zieliński. Nowy typ iskiernika. — Un nouvel éclateur électrique . . 135
Jerzy Zieliński. Sur la polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å de fluorescence de la vapeur saturée de mercure. — O polaryzacji pasm 2540 Å i 2650 Å we fluorescencji nasyconej pary rtęci 139
Marjan Puchalik. Dipolmoment und chemische Struktur 145
J. Kreisler. Die Übergangswahrscheinlichkeiten im zweifach angeregten Heliumatom. — Prawdopodobieństwa przejść podwójnie p budzonego atomu helu 151
A. Piekara. Théorie de l'effet du champ magnétique et électrique sur la constante diélectrique. — Teorja wpływu pola magnatycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną 163
M. Wolfke. Les électrons secondaires du neutrino.—Wtórne elektrony neutrino 177
S. Ziemecki. Rock salt absorption of cosmie rays. — Pochłanianie promieni kosmicznych przez sól kamienną 183

PRZEMÓWIENIE WSTĘPNE

J. M. Rektora Uniwersytetu Warszawskiego,
PROF. DR. STEFANA PIEŃKOWSKIEGO

na uroczystej Akademji ku czci

Ś. P. MARJI SKŁODOWSKIEJ-CURIE

urządzonej pod wysokim protektoratem
PANA PREZYDENTA RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
PROF. D-RA IGNACEGO MOŚCICKIEGO
oraz
PIERWSZEGO MARSZAŁKA POLSKI JÓZEFA PIŁSUDSKIEGO

przez:

Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego
Zarząd Miejski m. st. Warszawy
Polską Akademję Umiejętności
Towarzystwo Naukowe Warszawskie
Akademję Nauk Technicznych
Towarzystwo Naukowe Lwowskie
Szkoły Akademickie Rzeczypospolitej
Polskie Towarzystwo Fizyczne
Polskie Towarzystwo Chemiczne
Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika
Towarzystwo Lekarskie Warszawskie
Towarzystwo Instytutu Radowego im. M. Skłodowskiej-Curie
Towarzystwo Radjologiczne

w Warszawie, w dniu 1 kwietnia 1935 roku.

Panie Prezydencie Rzeczypospolitej,
Dostojni Goście,

Potęga danego kraju mierzy się dziś jego dorobkiem naukowym i naród cały rozumie, że Nauka jest podstawą życia narodowego, zdrowia i siły obronnej państwa. Temi słowy był rozpoczęty uroczysty obchód 25-lecia odkrycia radu w Paryżu.

Istotnie, w złożonej budowie życia współczesnego państwa nauka gra coraz to wybitniejszą rolę. Nietylko szkoły akademickie, towarzystwa naukowe, lecz i najwyższe władze państwowe wysuwają jako wartości podstawowe te wyniki, które stanowią istotny postęp wiedzy. Nie zapoznając wartości zdobywania, prze-

chowywania i przekazywania już zdobytej wiedzy, musimy uznać, iż cała ta działalność stanowi tylko tło, na którem występuje tem wyraziściej cel główny i wartość najwyższa — *prawda naukowa.*

W tem przekonaniu tkwi źródło czci i kultu dla wielkich uczonych — jako twórców wartości nieprzemijających, a któremi ludzkość najwięcej szczycić się może.

Stosunek społeczeństwa do wielkich twórców świata nauki nabiera cech nowych wówczas, gdy łączą go z nimi bliższe więzy natury uczuciowej.

Uroczystość dzisiejsza jest właśnie wyrazem takiego głębokiego hołdu dla uczonej i szczerych uczuć dumy, przywiązania i wdzięczności jakie w nas żyją w stosunku do tej postaci, jaką jest postać wielkiej Polki, Marji Skłodowskiej-Curie.

Wielkość Jej widzimy nietylko poprzez doniosłość wykrytych zjawisk i rozległość otwartych dla poznania ludzkiego horyzontów, lecz również przez jej zupełnie wyjątkową prostotę i skromność, jaką dać może nie potężny umysł tylko, lecz wielki duch człowieka.

Gdy była już u szczytu sławy proszono Ją o danie swej biografji; odpowiedziała wówczas: „Jest to taka niewielka zwykła historja, pozbawiona ważnych wydarzeń. Urodziłam się w Warszawie — w rodzinie profesorskiej. Wyszłam zamąż za Piotra Curie i miałam dwoje dzieci. Dzieło moje naukowe wykonałam we Francji”.

Oto jest autobiografja kobiety, której sława niema równej sobie w dziejach myśli ludzkiej.

Jak dobrze jednak odpowiada ona prostocie i zaparciu się uczonej wobec wielkości i potęgi wiedzy. Całe też Jej życie to wytrwałe, uparte, mocarne i owocne zmaganie się z trudnościami badań prowadzonych w celu zdobycia prawd naukowych.

*
* *

Marja Skłodowska urodziła się w Warszawie 7 listopada 1867 r. jako najmłodsza z pięciorga rodzeństwa. Ojciec, profesor fizyki i matematyki w gimnazjach warszawskich, kierował wychowaniem i nauką dzieci, gdyż matka zmarła, gdy najmłodsza Marja miała lat dziewięć.

Już w gimnazjum, które ukończyła ze złotym medalem, wykazała M a r j a wyjątkowe zdolności i zamiłowanie do nauk ścisłych. Po jego ukończeniu przyszły, zamiast wymarzonych studjów uniwersyteckich, na które środków w rodzinie nie było, lata trudnej, niewdzięcznej, męczącej a częstokroć nieciekawej pracy nauczycielskiej początkowo na wsi, później w Warszawie. W okresie tym stale uzupełniała swe wykształcenie, przygotowując się do studjów wyższych. Wówczas też poraz pierwszy zetknęła się z doświadczalną analizą zjawisk w pracowni fizycznej Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie, gdzie krokami Jej kierował brat cioteczny J. J. B o g u s k i, później profesor Politechniki Warszawskiej.

I tak w trudzie życia codziennego, w walce o byt i możność osiągnięcia radości poznania płyną lata całe, nie osłabiając jednak zapału do wiedzy ścisłej. Raczej przeciwnie: poczucie poprostu konieczności życiowej zdobycia głębokiej wiedzy, opanowania metod pracy naukowej, wzięcia udziału osobistego w badaniach praw przyrody, stopniowo rośnie, nabiera mocy i prowadzi do napięcia woli, która, zwalczając trudności, pozwala urzeczywistnić marzenie lat wielu.

W roku 1891, a więc w 9 lat po ukończeniu gimnazjum, M a r j a S k ł o d o w s k a rozpoczyna studja uniwersyteckie w Paryżu. I tam w maleńkim pokoiku na szóstem piętrze, całkowicie obsługiwanym przez samą siebie, spędza okres pełen wielkiej radości, poświęcony wytężonej pracy, której oddała się całkowicie, bez zastrzeżeń.

Już po dwóch latach zdobywa licencjat nauk fizycznych a w rok później licencjat nauk matematycznych. Rozpoczyna wówczas (1894) pracę doświadczalną u prof. L i p p m a n n a, gdzie też wykonywa pierwszą swą pracę oryginalną o magnetycznych właściwościach stali, ogłoszoną w r. 1897.

W roku 1894 poznaje młodego fizyka, profesora Szkoły fizyki i chemji miasta Paryża, P i o t r a C u r i e. Jednakie upodobania, wspólne dążenia, gorące umiłowanie wiedzy, zbliżyły tych dwoje istotnie wyjątkowych ludzi.

Jednakże małżeństwo z Piotrem C u r i e byłoby w istocie związane z pozostaniem na stałe we Francji, przeciw czemu się buntowała. Pisze Ona sama: „Pomimo wszystko nie było mi łatwo powziąć podobną decyzję, wymagała ona bowiem rozłąki

z krajem... Wyrósłszy w atmosferze patrjotyzmu podtrzymywanego przez ucisk Polski, pragnęłam przyczynić się moją pracą do zachowania ducha narodowego". Gdy jednak zbadanie możliwości pracy naukowej w polskich uniwersytetach dało wynik ujemny, powróciła do Francji i w r. 1895 odbył się Jej ślub z Piotrem Curie w Sceaux pod Paryżem.

Nowy okres życia Marji Skłodowskiej, życia całkowicie poświęconego nauce i pracy w pięknej, niczem niezmąconej harmonji z człowiekiem, dążącym temi samemi drogami i do tych samych ideałów, był jednym z najszczęśliwszych okresów życia wielkiej uczonej.

Obydwoje głęboko przekonani, że najwyższą dla nich wartością życiową jest nauka, uznawali, iż żąda ona od nas bezstronności, wymaga ofiar i wyrzeczeń i postawienia jej celów ponad inne cele życiowe. Głębokie to przekonanie pozwoliło imześrodkować cały wysiłek życiowy na badaniach naukowych.

W roku 1897 rozpoczęła pracę doktorską nad wykrytem przed rokiem przez Becquerel'a zjawiskiem promieniotwórczości. Praca ta doprowadziła do wykrycia pierwiastków promieniotwórczych, a w szczególności polonu i radu. Tutaj należy zaznaczyć, iż pierwsza ogłoszona praca, w której mówi się o istnieniu pierwiastków promieniotwórczych, znacznie aktywniejszych od uranu, jest ogłoszona pod nazwiskiem Marji Skłodowskiej. Wobec wielkiej wagi otrzymanych wyników, Piotr Curie porzucił własne badania i przyłączył się do prac małżonki.

Aby umożliwić pracę z wielkiemi ilościami rudy uranowej, Szkoła Fizyki pozwoliła im użytkować starą szopę nieopalaną, której cały inwentarz składał się z kilku starych stołów. W tej to szopie, w warunkach niesłychanie prymitywnych wykonali małżonkowie Curie epokową pracę, która stanowi fundament ich sławy.

Oto jak o tem pisze Marja Skłodowska: „W szopie tej, w której latem niemiłosiernie piekło słońce, a którą zimą słabo ogrzewał piecyk żelazny, bez podłogi, o szklanym dachu, niedostatecznie chroniącym od deszczu, spędziliśmy najszczęśliwsze lata naszego życia, poświęcając się całkowicie pracy".

W lipcu 1898 została ogłoszona praca o odkryciu polonu, nazwanego tak na cześć Polski, a w grudniu tegoż roku o odkry-

ciu radu. Podstawową myśl o przemianie atomów promieniotwórczych ogłosiła Marja Curie w r. 1900 (Revue Scientifique).

Jako wyraz uznania wyjątkowej doniosłości tych odkryć Szwedzka Królewska Akademja Nauk przyznała małżonkom Curie wraz z Becquerelem nagrodę Nobla. Wówczas to stworzono w Sorbonie dla Piotra Curie katedrę promieniotwórczości, przy której Marja Skłodowska została kierowniczką pracowni.

Mimo wielu zaszczytów, odznaczeń i licznych nagród, warunki materjalne pozostały nadal skromne, bo wszystkie te pieniądze były wkładane w koszty prac. Gdy uczonej zwracano uwagę, że przecież wydobyty przez nią rad przedstawia wartość wielu miljonów — odpowiedziała:

„Rad nie powinien być dla nikogo źródłem bogactwa. Rad jest pierwiastkiem i należy do wszystkich".

Tragiczna śmierć Piotra Curie w dniu 19 kwietnia 1906, przejechanego przez wóz ciężarowy, zmienia życie Marji Skłodowskiej, lecz straszny ten cios nie łamie Jej pracy twórczej i mimo nowych trudności życiowych rozwija Ona dalej pracę badawczą. Przyjmuje ofiarowaną Jej profesurę i w dniu 5 października 1906 r. staje na katedrze pierwsza w dziejach Sorbony kobieta, nasza rodaczka Marja Skłodowska-Curie.

Sama prowadzi dalej wszystkie badania, nadaje kierunek całej pracowni, do której zjeżdżają się młodzi fizycy całego świata.

Wyjątkowa energja, wytrwałość, jasna myśl pozwalają osiągnąć znaczne zdobycze naukowe, które zjednały Jej w r. 1910 drugą nagrodę Nobla.

W ostatnich latach przed wojną organizuje wzorowy Instytut Radowy, o którym tak dawno wraz z mężem marzyli. Okres wojenny osłabił pracę czysto badawczą, gdyż wielka uczona poświęca znaczną część swej działalności organizacji i działaniu stacji rentgenowskich, oraz lecznictwu zapomocą promieni ciał promieniotwórczych.

W uznaniu wielkich zasług dla nauki i dla dobra ludzkości parlament francuski przyznał Jej rentę narodową, a Senat wprowadził poprawkę przelania jej i na córki. „Izba spełni akt mo-

ralnej i intelektualnej prawości i odda hołd szlachetnej bezinteresowności" mówił wnioskodawca.

Mimo tego, iż jaknajstaranniej unikała Ona wszelkiego rozgłosu, wszelkiej wrzawy, którą gardziła, wraz ze sławą przyszła i popularność, zainteresowanie publiczne, czego nie znosiła. „Nie pojmuję, mówiła, dlaczego prasa zajmuje się chętniej uczonymi, niż nauką? W rzeczach, dotyczących Nauki, powinny nas interesować tylko fakty, nie zaś osoby". — Nawet o tym okresie pracy, który nazywa najszczęśliwszym okresem życia, wydaje sąd, mający na względzie jedynie wynik naukowy. „Prawdą jest niewątpliwą, że odkrycie radu zostało dokonane w warunkach niezmiernie prymitywnych i że szopa, która była jego kolebką — jest dziś opromieniona urokiem legendy. Romantyczny ten pierwiastek nie przyniósł jednak pożytku. Zużył nasze siły i opóźnił wykonanie. W lepszych warunkach bylibyśmy mogli wykonać w przeciągu dwu lat robotę, której poświęciliśmy pięć". Wskazuje nam to, jak dalece całe życie Marji Skłodowskiej było podporządkowane jedynemu celowi — wynikom pracy naukowej.

W r. 1921 powstał i w Polsce projekt złożenia wielkiej uczonej Daru Narodowego, w postaci, którąby jej była najmilszą.

Delegacji, która zgłosiła się do niej w Warszawie, mówiła: „Jeżeli chcecie mi dać dowód życzliwości i uznania, zajmijcie się stworzeniem w Warszawie Instytutu Radowego". Życzeniu temu częściowo stało się zadość i w r. 1932 miała Marja Skłodowska tę radość otworzenia Instytutu Radowego, którego dział lekarski rozwija się jaknajlepiej.

Nadmienić musimy, iż część Instytutu Radowego poświęcona pracowniom naukowym, najbliższa Jej sercu, oczekuje na uruchomienie.

Pobyt wielkiej uczonej w Warszawie w roku 1932 z okazji otwarcia Instytutu Radowego był też ostatnim Jej pobytem w Polsce.

Wkrótce stan zdrowia począł się pogarszać, siły nadwątlone tak przez nadmierne wysiłki, jak i przez działanie promieni, których szkodliwość w pierwszym okresie badań wszak nie była znana, siły poczęły słabnąć i w dniu 4 lipca 1934 r. zmarła w Sancellemoz spokojnie, bez cierpień, w otoczeniu najbliższej rodziny. Zgodnie z życzeniem została pochowana obok męża

swego na małym cmentarzu w miasteczku Sceaux pod Paryżem. W Sceaux połączyła swe życie z Piotrem Curie, tam też spoczywa teraz obok niego.

Jeśli trudno jest znaleźć dość wielkie i mocarne słowa, aby dać wyraz wielkości Jej postaci, to z drugiej strony brak jest słów, któreby zobrazowały całą prostotę i skromność tej wielkiej uczonej. W Akademji dzisiejszej Władze Państwowe Rzeczypospolitej, Akademje Nauk, Szkoły Akademickie, Towarzystwa Naukowe i Instytucje badawcze łączą się, aby we wspólnym uroczystym obchodzie dać wyraz hołdu i głębokiej czci dla wielkiej Polki, Marji Skłodowskiej-Curie.

L. Wertenstein.

L'Oeuvre scientifique de Madame Marie Skłodowska-Curie[1]).

Quand il s'agit de décrire une oeuvre aussi grande que celle de Madame Curie, il n'est point question d'éloges ni de superlatifs. Tant de paroles éloquentes ont été dites à ce sujet, le choeur d'admiration universelle a été si unanime que ce serait y mêler une voix superflue. A ceux qui comme l'auteur de cet article ont eu le rare privilège d'avoir été l'élève et puis le collaborateur de Madame Curie, d'avoir assisté de près à une partie de ses découvertes, d'avoir vu naître et se développer l'Institut du Radium, ce grand centre international des recherches sur la radioactivité, incombe le devoir d'apporter à une étude sur les travaux scientifiques de Madame Curie le même souci de vérité et de précision que celui qui a caractérisé ces travaux. Pour mener à bien cette tâche, il faudrait de l'éloignement, il faudrait une marge de temps laissant apparaître l'oeuvre imposante de Madame Curie dans de justes proportions parmi d'autres contributions remarquables de la même époque. Ceci soit dit pour expliquer les défauts et les lacunes de l'exposé qui va suivre.

Ainsi qu'il arrive souvent dans les vicissitudes d'une vie scientifique, le premier travail (1) de Madame Curie n'a eu rien de commun avec son activité ultérieure. C'était une étude sur les propriétés magnétiques des aciers. Je n'ai point de compétence pour discuter les mérites de ce travail patient et soigné qui contient les résultats d'un nombre très considérable d'expé-

---

[1]) Les numéros entre parenthèses se rapportent à la liste des travaux scientifiques de Mme Curie se trouvant à la fin de l'article.

riences relatives à l'influence du traitement thermique sur l'aimantation remanente et le champ coërcitif des aciers de composition variée, et qui a été couronné d'une médaille d'or par la Société Industrielle de Lille. Il est cependant intéressant d'y découvrir certains traits de méthode et de mentalité qui ont conduit un peu plus tard à des succès éclatants dans un autre domaine. En abordant le sujet du ferromagnétisme, Madame Curie a peut être été inspirée par les recherches de son mari sur la température de transformation magnétique du fer, mais elle y apporte une note personnelle. „Ce travail a été fait en vue d'étudier l'influence de la composition chimique des aciers sur leurs propriétés magnétiques et la manière dont ces propriétés sont modifiées par les conditions de trempe". Elle passe en revue toutes les variétés des aciers dont elle pouvait disposer, elle en fait une étude systématique. Il suffit presque de substituer aux mots „magnétiques" et „aciers" ces deux autres: „radioactives" et „minéraux" pour que le lecteur puisse penser qu'il s'agit de la première publication de Madame Curie, relative aux „rayons de Becquerel" (2).

Il n'est point besoin de rappeler que dans les grandes découvertes du domaine de la Radioactivité le nom de Madame Curie a été associé à celui de Pierre Curie. La note annonçant la découverte du polonium est signée par les deux époux, celle relative au radium porte en plus la signature de M. Bémont. L'intérêt du public, qui se porte plutôt aux individus qu'aux faits, a engendré des controverses sur la part personnelle jouée par Madame Curie. Dans ces controverses souvent passionnées, les points de vue scientifique, psychologique et même féministe ont été entendus. Il est probable que l'historien de la science qui voudra trancher cette question se trouvera en présence d'une difficulté considérable. Il est incontestable que Madame Curie, en abordant le thème qui devait la porter au comble de la gloire, a pu disposer d'une méthode toute prête, à la fois précise et sûre, élaborée quelques années plus tôt par son mari et son beau-frère, Jacques Curie, et il est extrêmement probable que l'esprit profond et original de Pierre Curie, porté vers la synthèse et embrassant les parties les plus diverses de la Physique, ait exercé une grande influence sur la formation scientifique de sa jeune épouse. Et cepen-

dant il semble permis d'affirmer que la méthode aujourd'hui classique de la recherche des éléments par la radioactivité est due à Madame Curie et que par conséquent la découverte du polonium et du radium porte l'empreinte des traits caractéristiques de sa mentalité. Curie était épris d'ordre et d'harmonie, c'était un esprit classique qui éprouvait le besoin de faire rentrer des faits nouveaux dans l'ordre établi. Ses contributions personnelles dans la domaine de la Radioactivité ont été des plus importantes — il suffit de citer la découverte de la loi exponentielle et du développement de chaleur par le radium — mais c'étaient des contributions de physicien. Or on ne pouvait pas créer la science de la radioactivité sans avoir été *chimiste,* ou du moins sans avoir eu une certaine tournure d'esprit chimique. En effet, bien que cette science ait transformé toute la Physique, elle appartient plus encore à la Chimie, non certes dans le sens classique de ce mot, mais à la chimie considerée comme une science générale des variétés de la matière. Dans cette chimie genéralisée, la Radioactivité constitue un chapitre inconnu au XIX siècle, s'occupant de la génèse des éléments et de leurs transformations les uns dans les autres. On sait que cet aspect de la Radioactivité a été révélé par la conception géniale de Rutherford et Soddy qui les premiers ont interprété la loi exponentielle comme loi de la réaction monoatomique de la désintegration d'un élément chimique et qui ont donné au rayonnement radioactif le sens d'une manifestation d'énergie accompagnant cette réaction. Mais l'histoire des développements scientifiques ne connaît pas d'évènements isolés et la théorie de transformations radioactives n'a été que l'expression définitive — certes extrêmement hardie et inattendue — d'une vérité dont le germe est contenu dans les publications de Madame Curie[2]). Nous avons vu combien elle s'intéressait au côté chimique des phénomènes physiques. Ce que j'appelle tournure d'esprit chimique pour la distinguer de la mentalité du physicien est un besoin spirituel de rechercher et de découvrir des *formes nouvelles* de la matière plutôt que de rechercher des *phénomènes* nouveaux et de tâcher de les subjuguer à l'Ordre Mathématique de l'univers. C'est ce besoin qui a porté Madame Curie vers l'étude de l'in-

---

[2]) Revue Scientifique 1900 et passim.

fluence de la „composition chimique" sur la nouvelle propriété de la matière et vers l'examen systématique des composés et des minéraux naturels au point de vue de la radioactivité. A quel point l'idée d'entreprendre ce travail était de celles qui se présentent tout naturellement à l'esprit, il serait vain de le discuter; car cette question pourrait être posée au sujet de bien de recherches qui ont révolutionné la science. Sans chercher des exemples dans le passé, quoi de plus naturel *en apparence* que l'étude systématique des effets des neutrons qui a conduit récemment M. Fermi à la découverte des aspects nouveaux et tellement importants de la radioactivité induite? Toujours est-il que le premier travail de Madame Curie sur les rayons de Becquerel constitue le fondement de la science de la Radioactivité, car il affirme le caractère *atomique* de la radioactivité. De cette constatation découle en effet non seulement la méthode de recherche des nouveaux éléments par la radioactivité. mais elle est aussi à la base de tous les développements ultérieurs et il est intéressant de constater qu'il suffit d'y ajouter le principe de la conservation de l'énergie et l'hypothèse de la spontanéité des manifestations radioactives pour en déduire, par voie purement logique, la loi exponentielle de la destruction d'un élément radioactif.

La première application expérimentale de la nouvelle méthode d'analyse chimique a eu un retentissement bien plus grand que la méthode elle même. En examinant divers composés et minéraux Madame Curie a tout d'abord découvert la radioactivité du thorium (2) et ensuite elle a été amenée à conclure[3]) que „si la pechblende, la chalcolite, l'autunite ont une activité si forte c'est que ces minéraux contiennent en petite quantité une substance fortement radioactive, différente de l'uranium, du thorium et des corps simples actuellement connus". Ces paroles expriment d'une manière parfaitement claire le principe de la méthode de la recherche des nouveaux éléments par la radioactivité, méthode qui a conduit quelques mois plus tard Madame et Pierre Curie à la découverte du polonium et du radium. On ne saurait bien entendu exagérer l'importance

[3]) M-me Skłodowska Curie, C.-R. 126, 1101, 1898; Notice sur les travaux scientifiques de Madame Curie p. 17, chez Gauthier-Villars, Paris, 1910.

de ces éléments pour la science de la radioactivité, que le grand public appelle sans trop se tromper la science du radium. En effet, c'est grâce à la forte radioactivité de cet élément et de ses dérivés que les conséquences de la théorie de la désintégration ont pu être vérifiées, que la nature des particules α a pu être établie et que les rayonnements β et γ ont qu être analysés. C'est encore le radium qui a fourni les sources des rayons α employées dans les premières expériences de la désintégration artificielle des éléments. Malgré les progrès réalisés récemment dans la technique des projectiles atomiques de très grande énergie, c'est toujours aux sources préparées à l'aide du polonium et du radium qu'on doit les découvertes fondamentales du neutron et de la radioactivité excitée dans les éléments ordinaires. C'est enfin l'étude des effets biologiques du radium qui a été le point de départ de la curiethérapie et le radium est le seul élément employé sur une grande échelle dans les applications médicales de la radioactivité. Aussi il n'est que naturel que le public soit porté à identifier le radium et la radioactivité et que, suivant les opinions et les sentiments de chacun, on entende les gens tantôt attribuer à Madame Curie le mérite exclusif de cette découverte, tantôt réduire ce mérite dans les proportions les plus variées. Au point de vue de la critique scientifique le question ne se pose même pas, car une signature double est un tout indissoluble. Mais il est facile de mettre d'accord les divers partis en leur faisant observer que cette question ne présente pas au fond de grand intérêt. En effet, ce qui importe bien plus encore que le radium c'est le procédé qui a servi à le découvrir et cette méthode est incontestablement due à Madame Curie. C'est une oeuvre de chimiste ou plutôt de physicien ayant la tournure d'esprit chimique, et elle occupera dans l'histoire de la chimie une place d'honneur tout à côté de sa soeur ainée, l'analyse spectrale. Dans notre science qui ne traite pas d'un seul élément ni d'éléments isolés, mais des familles des radioéléments, l'analyse radioactive a joué un rôle exclusif, car on lui doit la découverte de tous les radioéléments (à l'exception de *U, Th, K, Rb* et *Sm*) et par conséquent la possibilité d'établir l'histoire naturelle de toute une partie du tableau périodique. C'est au cours de tentatives faites pour écrire cette histoire que l'aspect chimique de la radioactivité s'est révélé de la façon la plus saisissante. On se-

rait tenté de dire „alchimique", non certes dans le sens courant du mot „alchimie", mais conformément à la vérité étymologique, car „alchimie" veut dire „La chimie", science générale des variétés de la matière. En effet, ces recherches ont non seulement abouti à la création d'une nouvelle branche de la chimie — la radiochimie — mais aussi à la notion fondamentale d'isotopie qui en détruisant le caractère élémentaire de l'ancien élément chimique a remis à l'ordre du jour la question de l'unité de la matière et la recherche de ses éléments véritables. Et si l'on était tenté d'oublier un peu ces mérites rétrospectifs de l'analyse radioactive, on ne le ferait certes que pour se servir avec plus de facilité de cet outil admirable, de le promener d'un bout à l'autre du tableau périodique pour élucider avec les Joliot et avec Fermi les métamorphoses amorcées par les particules α et les neutrons. Et puis quand on se sert d'un outil avec aisance et sureté, il est bon de réfléchir quelquefois d'où viennent ces avantages et pourquoi nous n'hésitons pas à proclamer l'existence d'un élément chimique quand le compteur téléphonique relié à une chambre de Geiger accuse quelques impulsions en plus du mouvement propre de l'appareil? A l'époque où le radium était né, la situation était toute différente et les chimistes n'attachaient pas beaucoup de crédit même au radium, sans parler de la foule d'insignifiantes apparitions éphémères de la radioactivité. Et c'est encore la tournure d'esprit chimique de Madame Curie qui lui a fait abandonner les perspectives plus attrayantes de la nouvelle science pour concentrer les plus grands efforts sur la détermination du poids atomique du radium (6, 12, 16, 17, 22). Elle savait qu'il s'agissait là d'une pierre de touche de l'analyse radioactive, que cette détermination était absolument nécessaire pour constituer une base inébranlable de la nouvelle méthode. Mais le poids atomique du radium — qui, soit dit en passant, fut jusqu'à ces derniers temps le seul connu avec précision parmi les poids atomiques des radioéléments nouveaux — a joué un autre rôle non moins décisif dans l'histoire de la radioactivité, car il a fourni la preuve directe et la plus sûre du schéma des désintégrations imaginé par Rutherford. Ces succès ont été dûment appréciés par l'Academie Suédoise des Sciences qui en 1911 décerna à Madame Curie le prix Nobel pour la détermination du poids atomique du radium.

Il est naturel de diviser la vie scientifique de Madame Curie en deux périodes séparées par l'événement tragique de l'année 1906. Pendant la première période, Madame Curie nous apparaît en pleine effervescence de son génie, ne connaissant d'autres préoccupations — je ne touche pas à la vie privée — que celle de l'oeuvre menée par elle et par Pierre Curie. Tout d'abord ils n'étaient que deux. André Debierne joignit bientôt ses efforts aux leurs et découvrit en 1899 l'actinium. Plus tard un groupe restreint des collaborateurs s'est formé, comprenant en plus Albert Laborde et Jacques Danne. Bien que l'histoire de la radioactivité ne rentre pas dans les cadres de cet article, il est impossible de ne pas citer les brillantes découvertes faites par ce groupe qui était plutôt une association d'amis enthousiastes qu'un institut organisé pour la recherche. Madame et Pierre Curie (1899) découvrirent la „radioactivité induite" (5). Madame Curie montra (1900) pour la première fois que les rayons α sont arrétés complètement (11) et d'une manière discontinue par une couche mince de la matière; elle fut aussi la première à suggérer que les rayons α sont des particules matérielles perdant leur énergie cinétique au cours des chocs avec les atomes du milieu traversé. Pierre Curie (1900) mit en évidence la connexion entre la déviabilité magnétique et l'absorbabilité des deux groupes des rayons appelés par E. Rutherford rayons β et α. Madame et Pierre Curie (1910) montrèrent que les rayons β transportent une charge négative (10). Pierre Curie (1902) trouva la loi exponentielle de disparition de l'émanation et fit une étude de la courbe plus complexe de la désactivation de la radioactivité induite, courbe analysée plus tard (1903) avec J. Danne en une somme des termes exponentiaux. Avec A. Laborde, Pierre Curie (1903) découvrit et mesura le dégagement de chaleur par le radium. Enfin, il faut citer deux notes fondamentales pour la curiethérapie: l'une publiée par Pierre Curie en commun avec H. Becquerel et concernant les effets physiologiques des rayons du radium, et l'autre de Pierre Curie et A. Laborde contenant les premières mesures systématiques de la radioactivité des eaux thermales.

Le travail de Madame Curie sur la purification du radium et la détermination de son poids atomique (16), bien que

publié en 1902, doit être cité à part. Tous ses autres travaux de la même époque présentent certains traits communs à l'oeuvre du groupe formé après la découverte du radium et influencé par les deux époux, mais peut-être plus particulièrement par Pierre Curie, tandis que les recherches sur le radium représentent, comme j'ai tâché de le montrer, une contribution purement personnelle de Madame Curie.

La situation fut toute changée après la mort de Pierre Curie. Madame Curie fut nommée professeur à la Sorbonne et directeur du Laboratoire de recherches physiques situé dans un annexe de la Faculté de Médecine. Entre 1908 et 1913, période pendant laquelle j'y ai travaillé, ce laboratoire comptait une douzaine de travailleurs français et étrangers. Je citerai parmi les français Albert Laborde, Jacques et Gaston Danne, Louis Dunoyer, Edouard Bauer, parmi les étrangers: William Duane, Ellen Gleditsch, S. C. Lind, Leon Kolowrat, Otto Scheuer et les polonais Witold Broniewski, Jan Danysz, Henryk Herszfinkiel et Mirosław Kernbaum. Pendant les dernières années de mon séjour au laboratoire, Madame Curie élabora le plan de l'Institut du Radium qui devait être bâti rue Pierre-Curie et contenir deux unités distinctes et indépendantes, dont l'une destinée à l'étude des applications médicales du radium et l'autre aux recherches physicochimiques. Ces deux unités reçurent le nom du Laboratoire Curie et du Laboratoire Pasteur. Le Laboratoire Curie qui fut inauguré en 1914, mais ne commença à fonctionner régulièrement qu'après la guerre, était adapté aux besoins de l'enseignement et de la recherche et subit au cours du temps d'importants agrandissements. L'organisation du travail dans ce grand Institut qui contenait un nombre considérable de travailleurs devint un problème d'une grande difficulté.

Cette digression était nécessaire pour faire comprendre la différence fondamentale qui existe entre les deux périodes de l'activité scientifique de Madame Curie. Dans la deuxième période elle apparaît comme chef d'une grande organisation et, par conséquent, douée de moyens d'action puissamment multipliés. Il convient donc d'embrasser dans cet aperçu non seulement des travaux exécutés personnellement par Madame Curie.

mais aussi des recherches faites par d'autres travailleurs et se rattachant d'une manière directe à son oeuvre.

Cette oeuvre était moins fondamentale que celle de la première période, mais elle couvrait un champ plus vaste, et on peut y distinguer certains thèmes favoris. Il y a d'abord le thème chimique. Après ce qui vient d'être dit dans cet article, on comprend que Madame Curie considéra comme sa tâche principale et même comme son devoir de compléter ses travaux sur la caractéristique chimique du radium et d'exécuter des travaux analogues avec le polonium et l'actinium. On serait tenté de dire que ces trois éléments qui virent le jour au laboratoire primitif de la rue Lhomond lui tenaient tout particulièrement à coeur. En 1907 elle publia son travail définitif (22) sur le poids atomique du radium. Notons en passant cette date si rapprochée de la mort de Pierre Curie qui témoigne d'une puissance de travail non affaiblie par un choc qui aurait pu briser une nature plus faible.

En 1910, en collaboration avec A. Debierne, Madame Curie réussit à obtenir le radium métallique (30). On a beau dire que ceci ne présentait pas de grand intérêt théorique. La science n'est pas faite uniquement pour plaire aux théoriciens et dans l'étude de la nature il est permis de chercher des sensations autant que des connaissances nouvelles. Certes, il était utile de vérifier les prévisions du tableau de Mendeléeff concernant un élément alcalino-terreux de poids atomique 226, mais j'aime à penser que le auteurs éprouvèrent un plaisir particulier — plaisir d'artiste — à voir le caractère métallique associé dans un même corps à une radioactivité aussi puissante.

Les recherches sur le polonium entreprises également par Madame Curie et A. Debierne (29) n'aboutirent pas à un résultat satisfaisant. Les auteurs (1910) ne réussirent pas à isoler cet élément et ne purent que l'obtenir dans un état hautement concentré. Mais la chimie du polonium continua à occuper une grande partie de l'activité du laboratoire de la rue Cuvier et puis de l'Institut du Radium. La matière première venait en partie des traitements des résidus effectués à l'Usine du Radium à Nogent sur Marne dont le propriétaire, M. Armet de Lisle, ami personnel des Curie, affecta un local spécial aux travaux de ce genre. Au laboratoire on parlait souvent de

„l'Usine" (tout court) comme d'un allié invisible et puissant. Une autre source du polonium était constituée par des tubes thérapeutiques de verre ayant contenu le radon. Madame Cotelle, Irène Curie, Escher-Desrivières, Haissinsky, Joliot et bien d'autres se sont occupés de l'étude des propriétés chimiques du polonium et des procédés les plus propres à la concentration de cet élément. Bien que le but principal, celui de déterminer le poids atomique du polonium, n'a pas été atteint, la technique acquise au cours de ces travaux était appelée à jouer un grand rôle dans les expériences relatives à la désintégration des éléments et à la radioactivité induite dans les éléments ordinaires.

Une troisième série des travaux, organisée sur une grande échelle, était relative à l'actinium. La matière première était fournie par la Societé Minière du Haut Katanga (Usine d'Oolen, Belgique) et a subi des traitements préliminaires à Nogent. Je ne citerai que la conclusion du mémoire sur l'actinium (62) publié par Madame Curie en 1930. „Nous sommes en tous cas en possession de méthodes capables de donner un oxyde de lanthane aussi riche que possible en actinium et par là favorable à l'étude de cette substance et de ses dérivés. Cependant, pour séparer l'actinium pur et en obtenir seulement un miligramme, il faudrait disposer intégralement de sous-produits qui dans le traitement de minérais d'urane correspondent à environ 3 grammes de radium". Pour comprendre le sens de cette remarque, il faut observer que l'actinium doit être extrait des sulfates insolubles qui entraînent la totalité de radium mais seulement une petite partie de l'actinium contenu dans le minérai. On conçoit donc que Madame Curie conclut en ces paroles: „...la préparation de l'actinium pur est un problème dont la solution n'est pas prochaine..."

Ce problème prend un nouvel aspect, d'ailleurs prévu par Madame Curie, grâce aux travaux récents de A. v. Grosse qui a réussi à obtenir le protactinium pur et en déterminer le poids atomique.

Un autre thème favori, poursuivi par Madame Curie avec le concours du personnel du laboratoire, portait sur les perfectionnements des méthodes de mesures et sur les constantes radioactives. On sait que le Congrès International de l'Electricité et

de Radiologie réuni à Bruxelles en 1910 lui a confié la préparation d'un étalon international du radium. C'est ce même Congrès qui a adopté le terme „Curie" pour désigner une activité équivalente à celle de 1 gramme de radium. Plus exactement, 1 curie est une quantité d'un radioélément quelconque telle que le nombre d'atomes se détruisant en une seconde est égal au nombre d'atomes de *Ra* se détruisant en une seconde dans 1 gramme de radium. De ce fait, l'Institut du Radium doit être considéré comme le centre international de métrologie radioactive. Un service de mesures a été installé au Laboratoire pour répondre aux besoins toujours croissants de l'industrie des produits médicaux radioactifs. Certains procédés adoptés dans ce service sont devenus classiques, comme p. ex. la méthode du dosage du radium en solution par le radon accumulé en un temps déterminé. Cette méthode dite de barbotage a été décrite en détail par Madame Curie (31).

A côté des travaux de métrologie (36, 37, 50, 51, 73), on doit à Madame Curie un grand nombre de déterminations précises des constantes radioactives. Elle fut la première à déterminer la constante du polonium (19, 20). La science de la radioactivité repose sur la loi exponentielle de destruction d'un élément déterminé, loi suivant laquelle le facteur du temps dans l'exposant est une constante absolue. En réalité, on constate que la loi exponentielle se vérifie très bien dans chaque cas particulier, mais que les exposants trouvés dans diverses séries accusent souvent des différences qui dépassent l'erreur expérimentale. Il y a là des causes d'erreur dues aux facteurs physico-chimiques les plus variés. Madame Curie consacra une grande partie de son activité à la recherche de ces causes d'erreur. Les expériences concernant le polonium exécutées ou inspirées par Madame Curie sont très instructives à ce sujet (59, 60). Elle a organisé aussi un grand nombre de mesures relatives à la constante du radon (32). J'en ai fait beaucoup pendant mon séjour au laboratoire et je n'ai pas été le seul à les faire. Certaines déterminations des constantes radioactives ont porté sur des intervalles de temps considérables. La décroissance du *RaD* a été suivie pendant 16 ans; les échantillons étudiés étaient confiés successivement à divers travailleurs du laboratoire. Entre 1910 et 1913 c'était moi qui étais chargé de ces mesures. Le travail sur la

constante du *RaD* (61) a été publié par Madame et Irène Curie en 1929. La période de décroissance à moitié a été trouvée égale à 19,5 ans. Madame Curie fut aussi la première à observer une diminution de l'activité due à l'actinium (34) dont la période fut trouvée plus tard égale à 20 ans. Enfin, toujours dans la même ordre d'idées, il convient de citer un essai intéressant de détermination de la période de l'ionium (63) par le dosage du radium engendré par cet élément.

C'est probablement au cours de ces nombreuses études sur les constantes radioactives que Madame Curie a conçu l'idée des expériences destinées à montrer avec la plus grande précision possible si la vitesse d'une transformation radioactive peut être influencée par divers facteurs physiques. En 1913, en collaboration avec Kammerlingh Onnes (39), elle a fait des expériences sur le rayonnement de radium à la température de l'hydrogène liquide; „la constance du rayonnement entre cette température et la température ambiante a été vérifiée à la précision de 2/10000" [1]).

En 1924 une série d'expériences extrêmement délicates et soignées (59) a porté sur la décroissance du radon purifié contenu dans une petite ampoule où la pression due au radon était voisine de 0,5 atmosphère et où, par conséquent, les atomes de radon étaient exposés au chocs relativement fréquents des particules α. En admettant que l'atome frappé subit une transformation immédiate, on pouvait s'attendre à une variation de la constante radioactive. Ce travail très intéressant au point de vue technique a conduit également à un résultat négatif.

Du point de vue de nos connaissances actuelles sur les dimensions du noyau atomique, l'insuccès de ces tentatives nous paraît évident; nous savons en effet que la section efficace dans les chocs avec les particules α, conduisant aux transformations atomiques, est de l'ordre de 10^{-25} cm² et il est facile de calculer qu'il aurait fallu, dans les comparaisons des constantes radioactives, une précision de l'ordre de 10^{-6} au lieu de 5.10^{-4} effectivement atteint pour déceler un effet éventuel. Mais à cette époque les données sur les chocs nucléaires étaient encore assez vagues

---

[1]) Cité d'après la mention faite de ce travail dans la publication (59).

et la mécanique quantique sur laquelle nous nous basons aujourd'hui dans les questions de ce genre n'était pas encore née.

Le côté théorique des expériences citées en premier lieu et concernant un effet possible de la température se présente sous un jour différent. Même à l'époque où cette expérience était faite, elle devait paraître condamnée d'avance à quiconque se serait placé au point de vue de l'hypothèse nucléaire de Rutherford. Mais l'atome de Rutherford n'était pas très bien reçu au laboratoire de la rue Cuvier. Je me rappelle que Madame Curie s'est montrée tout d'abord très réservée à l'égard de cette théorie. „Dans l'étude des phénomènes inconnus on peut faire des hypothèses très générales et avancer pas à pas avec le concours de l'expérience. Cette marche méthodique et sûre est nécessairement lente. On peut, au contraire, faire des hypothèses hardies où l'on précise le mécanisme des phénomènes; cette manière de procéder a l'avantage de suggérer certaines expériences et surtout de faciliter le raisonnement en le rendant moins abstrait par l'emploi d'une image. En revanche, on ne peut espérer imaginer ainsi *a priori* une théorie complexe en accord avec l'expérience. Les hypothèses précises renferment presque à coup sûr une part d'erreur à côté d'une part de vérité. Cette dernière partie, si elle existe, fait seulement partie d'une proposition plus générale à laquelle il faudra revenir un jour". Ces paroles qui sont de Pierre Curie reflètent assez bien l'état d'esprit qui fit négliger à Madame Curie les objections venant du côté de la théorie du noyau atomique. Elle avait tort et cependant nous devons à cette erreur une des plus belles démonstrations expérimentales de „l'invariabilité" des constantes radioactives, et, par retour inespéré, une des bases les plus sûres de la théorie nucléaire.

Je me suis borné jusqu'ici à des travaux qui me paraissaient les plus propres à éclairer le rôle joué par Madame Curie dans le développement de la science de la radioactivité. Ils constituent l'oeuvre logique, poursuivie patiemment au cours de cette vie de chercheur infatigable. Mais l'esprit de suite n'est pas tout dans la vie d'un savant; il y a aussi le hasard d'une découverte et il y a forcément l'influence plus au moins grande du milieu, les inspirations venant des publications contemporaines, des conversations avec les théoriciens ou savants spécialisés dans

un domaine contigu au nôtre, enfin des découvertes faites par nos élèves et collaborateurs. Ce serait élargir inutilement les cadres de cet article qu'insister sur les travaux de ce genre qui existent nécessairement dans le curriculum scientifique de Madame Curie comme de tout savant éminent (23, 24, 25, 26, 35, 41, 44, 53, 58, 64, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 74). Je mentionnerai seulement parmi les „petites découvertes" (23, 24, 25, 26) celle de l'effet de la pesanteur sur l'activité induite, non seulement par ce que mon premier travail au Laboratoire de la rue Cuvier a été développer les conséquences de cette observation, mais surtout par ce que c'était la première constatation de l'état colloïdal des radioéléments, état qui devait donner lieu plus tard à des expériences remarquables de Godlewski, de Mlle Chamié, de Hahn et de bien d'autres.

Malgré l'importance et la diversité des travaux accomplis par Madame Curie après 1906, il est incontestable que la deuxième période de sa vie a été moins fertile en découvertes que la première. On a essayé de se servir de ce fait comme d'un argument tendant à prouver le rôle secondaire qu'elle aurait joué dans les découvertes de la première époque. Je crois avoir montré que, bien au contraire, le mérite de la grande découverte de l'analyse radioactive revient justement à Madame Curie et qu'il serait illogique de lui attribuer un rôle secondaire dans la découverte du radium. Et il suffit évidemment de cela, car même si Madame Curie n'avait rien publié après 1900, son nom resterait illustre, comme l'est celui de Robert Mayer, de Sadi Carnot, d'Oersted, de Malus, homines unius libri, auteurs d'une seule découverte, mais d'une découverte qui transforma la science, comme le fit la découverte du radium. Mais ma tâche, comme j'ai dit plus haut, n'est pas celle d'un avocat d'une cause définitivement gagnée aux yeux du public, mais plutôt d'un historien impartiel. Et à ce titre il me faut essayer de tracer et d'analyser la silhouette complète de Madame Curie.

Le génie est un secret et nul ne peut expliquer son épanouissement, ni pénétrer les causes de son faiblissement. Et pourtant il est si naturel de penser que la constitution féminine est plus fragile que celle d'un homme et moins adaptée à supporter le triple poids d'une tragédie, d'une gloire et d'une responsabi-

lité toutes exceptionnelles. Pour dire toute la vérité, il est étonnant que Madame Curie sut faire face à tout cela et qu'elle le fit si bien. Durant la première partie de son veuvage, jusqu'à 1914, elle a été beaucoup aidée de M. Debierne. Absorbée par les conséquences directes de la découverte du radium, par son cours à la Sorbonne, par la préparation de son Traité de Radioactivité, elle abandonnait une grande partie de soucis de la direction du laboratoire à M. Debierne et c'est à l'inspiration de ce savant qui se mettait si volontiers à l'ombre qu'on doit beaucoup de ce qui est sorti du laboratoire entre 1906 et 1914.

Il me reste à parler de la dernière étape de la vie scientifique de Madame Curie, liée étroitement à l'activité de l'Institut du Radium. Cette activité ne doit pas être considérée uniquement du point de vue de la pure recherche. Les aspects de la science sont multiples; celui réservé aux seuls pionniers est certes le plus important, mais la société veut voir aussi et elle exige des résultats tangibles, sous menace de priver de son appui les travaux longs et patients qui à de rares époques seulement éclatent en une floraison magnifique accessible à l'enthousiasme de chacun. Après avoir posé la pierre angulaire de l'édifice de la Radioactivité, Madame Curie se donna comme but non seulement — ainsi que nous l'avons vu — de lui constituer des fondements scientifiques inattaquables, mais aussi d'établir ce qu'on pourrait appeler ses bases *sociales*. Avec une clairvoyance remarquable elle comprit ce que signifiaient à ce point de vue les effets thérapeutiques du radium et orienta ses efforts vers une coopération étroite entre la science de la radioactivité et ses applications. Cette coopération est symbolisée par le nom: „Fondation Curie" donné à l'organisation qui patronisa dès le début l'activité physico-chimique du laboratoire Curie et l'activité médicale du laboratoire Pasteur. Et il est certain que cette union servit bien à la fois les intérêts de la Médecine et de la Science pure. Le radium orné de la nouvelle épithète du *bienfait de l'humanité* devait attirer vers le laboratoire Curie l'appui matériel des mécènes et du gouvernement et le concours des meilleures intelligences du monde. C'est à cette excellente politique que les nombreux savants français et étrangers venant travailler au laboratoire Curie doivent d'avoir pu mener à bien leurs travaux.

Il faut citer parmi les plus belles les recherches d'Holweck sur les rayons X très mous et celles de Rosenblum qui résultèrent en la découverte de la structure fine des rayons α.

J'ai dit plus haut que l'organisation du travail dans cet institut comportait diverses difficultés. L'une des difficultés venait de la situation où se trouvait la science de la radioactivité dans les années qui suivirent la guerre. Malgré la brillante découverte de la désintégration des éléments faite par Rutherford en 1919, cette science semblait s'être heurtée à des limites infranchissables et paraissait vouée à une période de stérilité, tandis que dans la même époque d'autres parties de la physique, et notamment la spectroscopie et l'étude des rayons X, se développaient avec un essor sans précédent. Cette crise d'idées s'était manifestée au laboratoire par des tendances à y instituer des recherches relatives à des sujets qui semblaient promettre plus que les problèmes de radioactivité. A l'encontre de ces tendances, Madame Curie pensait qu'il était de son devoir de sauvegarder la pureté de l'aspect radioactif de son laboratoire. Elle disait souvent que la science de la radioactivité était loin d'être épuisée et qu'elle promettait toujours des grandes découvertes. Elle ne voulait pas qu'on fît à l'Institut du Radium autre chose que de la radioactivité. Sans entrer dans le détail de ses raisons, il suffira de dire que le temps devait lui apporter la preuve de la justesse de ses prévisions. Des découvertes extrêmement remarquables faites aux divers laboratoires et surtout au Cavendish Laboratory par Lord Rutherford et ses collaborateurs et rendues possibles grâce au concours de la théorie et des nouveaux procédés de la technique expérimentale, inaugurèrent une véritable renaissance de la science de la radioactivité, ayant apparu comme un chapître d'une science plus générale, physique du noyau atomique. A l'Institut du Radium, Irène Curie et Frédéric Joliot découvrirent la radioactivité induite excitée dans des éléments ordinaires sous l'action des rayons α.

Ces découvertes furent le point de départ d'une série de recherches entreprises en divers points d'Europe et d'Amérique et ayant abouti à la création d'une nouvelle branche de la Science de la radioactivité, celle qui s'occupe de la transformation non spontanée des certains éléments stables en éléments éphemères, in-

connus dans la croûte terrestre, mais ayant certainement joué un grand rôle dans l'évolution de la matière. Il n'a pas été donné à Madame Curie de connaître ces développements, car elle mourut très peu de temps après la découverte de la radioactivité véritablement induite, combien différente de la radioactivité induite qu'elle avait cru découvrir avec Pierre Curie trente cinq ans plus tôt! Par un de ces hasards singuliers dont toute sa vie a été traversée, un nouvel éclat associé au nom des Curie devait éblouir ses yeux déjà prêts à se fermer.

* * *

Essayons un mot de synthèse. Madame Curie fut un esprit réaliste par excellence. Dans sa jeunesse elle eut une part active et peut être prépondérante dans la conquête d'une nouvelle province de la Science. Plus tard, en conquérant prudent, elle rénonca à l'élargir outre mesure et sut l'organiser avec un esprit de méthode qu'un homme d'état eût pu lui envier, et avec un sentiment qu'on pourrait appeler dynastique. Elle laisse le radium associé à son nom en une union indissoluble et qui s'impose à la pensée de chacun, grâce aux services que le radium rend au bien-être de l'humanité. Les Instituts du Radium de Varsovie et de Paris qui symbolisent cette union sont des monuments durables érigés à Madame Curie par son pays natal et celui d'adoption.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES
de Madame Pierre CURIE.

1. Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers trempés. Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale. 1898.
2. Rayons émis par les composés de l'U et de Th C. R. *126* (1898), p. 1101.
3. Sur une substance nouvelle radioactive contenue dans la pechblende (en collaboration avec M. Pierre Curie). C.R. *127* (1898), p. 175.
4. Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenue dans la pechblende (en collaboration avec M. P. Curie et M. Bémont) C. R. *127* (1898), p. 1215.
5. Sur la radioactivité provoquée par les rayons de Becquerel (en collaboration avec M. P. Curie). C. R. *129* (1899), 714.

6. Sur le poids atomique du métal dans le chlorure de baryum radifère. C. R. *129* (1899), 760.
7. Sur les effets chimiques des rayons du radium (en collaboration avec Pierre Curie). C. R. *129* (1899), 823.
8. Les rayons de Becquerel et le polonium. Rev. Gén. des Sc. *10* (1899), 41.
9. Le polonium et le radium. Rev. Chim. pure et Appliquée *1* (1899), 265.
10. Sur la charge électrique des rayons déviables du radium (en collaboration avec Pierre Curie). C. R. *130* (1900), 647.
11. Sur la pénétration des rayons de Becquerel non déviables par le champ magnétique. C. R. *130* (1900), 77.
12. Sur le poids atomique du baryum radifère. C. R. *131* (1900), 382.
13. Les nouvelles substances radioactives. Rev. Sc. 4-ème partie, *14* (1900), 65.
14. Les nouvelles substances radioactives et les rayons qu'elles émettent. Congrès de Physique 1900.
15. Sur les corps radioactifs (en collaboration avec Pierre Curie). C. R. *134* (1902), 85.
16. Sur le poids atomique du radium. C. R. *135* (1902), 161.
17. Recherches sur les substances radioactives. Thèse de Doctorat. Paris 1903.
18. Über den radioaktiven Stoff Polonium. Phys. Zeit. *4* (1903), 134.
19. Sur la diminution de la radioactivité du polonium avec le temps. C. R. *143* (1906), 273.
20. Über die Zeitkonstante des Poloniums. Phys. Zeit. *7* (1906), 146.
21. Les théories modernes relatives à l'électricité et à la matière. (Leçon d'ouverture du Cours fait à la Sorbonne). Rev. des Sc. 1906.
22. Sur le poids atomique du radium. C. R. *145* (1907), 422. Le Radium *4* (1907), 349.
23. Action de la pesanteur sur le dépôt de la radioactivité induite. C. R. *145* (1907), 477. Le Radium *4* (1907), 381.
24. Sur la condensation de la vapeur d'eau en présence de l'émanation du radium. C. R. *145* (1907), 1145.
25. Action de l'émanation du radium sur les solutions des sels de cuivre. (en collaboration avec Mlle Gleditsch). C. R. *147* (1908), 225.
26. Sur la formation des brouillards en présence de l'émanation du radium. C. R. *147* (1908), 379.
27. Préface aux Oeuvres de Pierre Curie. Rev. du Mois *5* (1909), 379.
28. Über das Atomgewicht des Radiums. Jahrb. der Radioakt. 1909, 38.
29. Sur le polonium (en collaboration avec M. Debierne). C. R. *150* (1910), 386. Le Radium, *7* (1910), 38.
30. Sur le radium métallique (en collaboration avec M. Debierne). C. R. *151* (1910), 523.
31. Dosage de radium par la mesure de l'émanation dégagée. Le Radium *7* (1910), 65.
32. Sur la mesure de la constante de l'émanation du radium. Le Radium *7* (1910), 33.

33. Traité de Radioactivité, chez Gauthier-Villars, Paris 1910, t. I, p. 1 à 426; t. II, p. 1 à 542.
34. Sur la variation avec le temps de l'activité de quelques substances radioactives. Le Radium *2* (1911), 353.
35. Sur la distribution des intervalles d'émission des particules α du polonium. Le Radium *8* (1911), 354.
36. Tables de constantes radioactives. 1911.
37. Les mesures en radioactivité et l'étalon de radium. J. de Phys. *2* (1912), 795.
38. Les rayonnements des corps radioactifs. Conférence donnée en 1912 et publiée en 1913 par la Sté Française de Physique.
39. Sur le rayonnement du radium à la température de l'hydrogène liquide (en collaboration avec M. Kamerlingh Onnes). Le Radium 1913. — Académie d'Amsterdam.
40. Les radioéléments et leur classification. Rev. du Mois 1914.
41. Sur la distribution des intervalles d'émission des particules α du polonium. J. de Phys. et le Rad. *1* (1920).
42. Les radioéléments et leurs applications. Rev. des Sc. 23 Octobre 1920.
43. La radiologie et la guerre. Félix Alcan, 1921.
44. Sur le rayonnement γ et le dégagement de chaleur du radium et du mésothorium. C. R. *172* (1921), 1022.
45. La loi fondamentale des transformations radioactives et les constantes radioactives. Livre jubilaire de M. Kamerlingh Onnes. 11 Novembre 1922.
46. L'Isotopie et les isotopes. J. de Phys. et le Rad. *4* (1923), 381.
47. L'Isotopie et les éléments isotopes. Conf. Rapports, Presses Universitaires 1923.
48. Le radium, sa découverte, ses possibilités. Article, These Eventful years, publié par Encyclopaedia Britannica.
49. Sur la constante de la vitesse de transformation du radon à des concentrations différentes. Ann. de Phys. *2* (1924), 405.
50. Dosage de radium dans les minéraux d'urane qui contiennent du tantale, du niobium et du titane. C. R. *180* (1925), 208.
51. Appareil destiné à mesurer l'intensité d'une source de rayons α. J. de Chim. *22* (1925), 142.
52. Sur la préparation de divers radioéléments jusqu'à présent peu ou point utilisés en médecine. Comm. à l'Académie de Médecine, 23 Avril 1925. — Bull. de l'Acad. de Médecine *93* (1925), 417.
53. Sur l'accroissement du débit de chaleur de sels de radium par formation de polonium (en collaboration avec M. Yovanovitch). J. de Phys. et le Rad. *6* (1925), 33.
54. Sur l'application de la théorie de Compton au rayonnement β et γ des corps radioactifs. J. de Phys. et le Rad. *7* (1926), 97.
55. Radium. Article pour Encyclopaedia Britannica, édition de 1926 (en collaboration avec Mlle Irène Curie).
56. Sur l'état actuel de la chimie du polonium. Ann. de Ch. de la Sté polonaise de Chim. *6* (1926), p. 99.

57. Complément au Rapport du Prof. Compton au 5-ème Congrès du Conseil de Physique Solvay, Bruxelles 1927. Volume „Electrons et photons", Paris 1928, 98.
58. Sur l'étude des courbes de probabilité relatives à l'action des rayons X sur les bacilles. C. R. *188* (1929), 202.
59. Sur l'invariabilité des constantes radioactives. J. de Phys. et Rad. *10*, (1929), 329.
60. Remarques sur le mémoire de Bogoiavlenski (sur la période du polonium en divers endroits de l'URSS). J. de Phys. et le Rad. *10*, (1929), 327.
61. Sur la décroissance du radium D (en collaboration avec Mme Irène Curie). J. de Phys. et le Rad. *10* (1929), 385.
62. Sur l'actinium. J. Chim. Phys. *27* (1930), 1.
63. Sur la vie moyenne de l'ionium (en collaboration avec Mme Cotelle). C. R. *190* (1930), 1289.
64. Sur une relation entre la constante de désintégration des radioéléments émettant des rayons α et leur capacité de filiation (en collaboration avec M. G. Fournier). C. R. *191* (1930), 326.
65. Sur la production de radium par l'ionium. J. Chim. Phys. *27* (1930), 347.
66. Sur la relation entre l'émission de rayons α de long parcours et de rayons γ. C. R. *191* (1930), 1055.
67. Spectre magnétique des rayons α du dépôt actif de l'actinon (en collaboration avec M. S. Rosenblum). C. R. *193* (1931), 33.
68. Spectre magnétique des rayons α du dépôt actif de l'actinium (en collaboration avec M. S. Rosenblum). J. de Phys. et le Rad. *2* (1931), 309.
69. Sur la structure fine du spectre magnétique des rayons α du radioactinium (en collaboration avec M. S. Rosenblum). C. R. *194* (1932), 1232.
70. Rapport au Congrès International d'Electricité, Paris 1932 (4 au 12 Juillet 1932): Les rayons des corps radioactifs en relation avec la structure nucléaire.
71. Sur la structure fine du spectre magnétique des rayons α du radioactinium et de ses dérivés. (en collaboration avec M. S. Rosenblum). C. R. *196* (1933), 1598.
72. Sur l'émission des rayons γ par l'actinium et ses dérivés (en collaboration avec M. Savel). J. de Phys. et Rad. *IV* (1933), 457.
73. Sur la mesure de substances radioactives à l'aide d'un condensateur à plateaux de grandes dimensions. J. de Phys. et Rad. *IV* (1933), 459.
74. Sur les rayons α de long parcours émis par le dépôt actif de l'actinium (en collaboration avec Mlle Lub). J. de Phys. et Rad. *IV* (1933), 513.
75. Les rayons α, β et γ des corps radioactifs en relation avec la structure nucléaire. Exposé de Radioactivité. Hermann, éditeur. 1933.
76. Publication posthume: Radioactivité, Juillet 1935. (Hermann, éditeur, Paris).

Boris Čoban.

Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen.

Mitteilung aus dem phys.-chem. Institut der Technischen Fakultät der Universität Zagreb, Dir. Prof. Dr. J. Plotnikow.

Inhalt: Es wurde die longitudinale Lichstreuung an Pentan, Hexan. Zyklohexan, Benzol, Heptan, Nonan, Paraffinöl, sowie an Kolophoniumlösungen in Tetrachlorkohlenstoff und an Stärkelösungen von verschiedener Molekulargrösse untersucht und ihre Abhängigkeit von der Molekulargrösse und Struktur gefunden.

1. Einleitung.

Da die zahlreichen Ergebnisse über den Plotnikow-Streueffekt in verschiedenen medizinischen, photographischen und anderen, dem Physiker, Physikochemiker und Kolloidchemiker weniger zugänglichen Zeitschriften [1]) im Laufe der letzten fünf Jahre veröffentlicht worden sind, so sei mir hier gestattet, eine Beschreibung der Haupteigenschaften dieser eigenartigen Erscheinung und ihrer praktischen Anwendung in kurzer

[1]) J. Plotnikow und Šplait, Phys. ZS. *31,* 369, 1930; Plotnikow und Nishigishi, Phys. ZS. *32,* 434, 1931; Plotnikow und Mibayashi, Strahlentherapie *40,* Heft 3, 1931; Plotnikow, Strahlenth. *39,* 469, 1931 (Dorno festband); *45,* 141. 1932 (Axel-Reyn Festband); *49,* 334, 1934; Photogr. Korresp. *67,* Heft 8 und 11, 1931; Ber. d. 2-ten Intern. Lichtforschungskongr., Kopenhagen, S. 686, 1932; Umschau, *37,* 856, 1933; P. Gjurić, Strahlenth. *48,* 397, 1932; Max. Plotnikow jr., Photogr. Korresp. *70,* 38, 55, 1934; L. Šplait, Acta Phys. Pol. *II,* 458, 1933; A. Gigon, Mediz. Wochens. *58,* 1178, 1928; *59,* 986, 1929; Ver. Ges. Inn. Med *41,* 160, 1929; J. Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethoden, Abderhaldens Handb. Heft 323, 1930; Zeit. Elektrochem. *35,* 434, 1929. Einen zusammenfassenden Bericht über dies Thema erstattete in seinem Gastvortrage Prof. Dr. I. Plotnikow am 14.XII.1934 an der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Berlin.

Form wiederzugeben, wie sie sich auf Grund der bisher gesammelten, rein experimentellen Erfahrungen, herauskristallisiert haben.

Während bei der Brechung der Strahl gezwungen wird, nur an der Grenze zweier Medien seine Richtung zu ändern, um sich weiter geradlinig fortzupflanzen, wird beim Plotnikow-Streueffekt eine ständige Richtungsänderung konstatiert. Der Strahl wird sozusagen ständig von den Molekülen abgestossen, erhält dadurch eine krummlinige Bahn und wird überdies verbreitert, man könnte fast sagen, er zerfliesst.

Aus diesem Grunde vergrössert ein paralleler Strahl, sobald er in das Medium eintritt, sein Volumen und je weiter er im Medium vordringt, um so grösser wird diese trichterartige Volumvergrösserung (Streuung). Die Stärke dieser Volumvergrösserung oder Streuung ist nun von der Molekulargrösse und -Struktur abhängig. Je kleiner die Moleküle sind, um so schwächer tritt diese Erscheinung auf und bei um so kleineren Wellenlängen ist sie zu beobachten. Am besten ist die Streuung bei grossen Molekülen, die nahe der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze sind, wie z. B. die langen Fadenkettenmoleküle, zu sehen, wo sie im roten und infraroten Licht am stärksten aufritt. Hier kann die Krümmung des Lichtes mitunter so stark werden, dass der Strahl sich umbiegt und gestreut zurücktritt (Streureflexionseffekt), was an hochmolekularen, optisch sonst ganz klaren Harzen gut wahrzunehmen ist.

Die optische Analyse des gestreuten Lichtes wurde mit einem grossen Quarzspektrographen von Hilger durchgeführt und ergab, dass bei dieser Streuung weder Linienaufspaltung, noch Verbreiterung oder Verschiebung der Quecksilberlinien der *Hg*-Quarzlampe auftritt, ungeachtet dessen, dass die Expositionen mitunter bis zu 60 Stunden dauerten. Von seitwärts betrachtet, sieht man das rote Licht gar nicht und je mehr man sich der Richtung des Strahles nähert, um so stärker tritt dann das rote Licht auf. Polarisiertes Licht wird depolarisiert: ein schwaches Magnetfeld übt keine Wirkung auf dieses Phänomen aus. Mit keinen von den bekannten Lichtstreuungen, wie z. B. Raman-, Tyndall-, Fluoreszenz-Effekt, bei denen die vom Lichte getroffenen Moleküle oder Teilchen als selbständige Leuchtzentren auftreten, hat diese Erscheinung etwas Gemeinsames.

Es liegt nun die Vermutung nahe, dass die geschilderte Erscheinung mit den inneren elektrischen Kraftfeldern im Zusammenhang steht. Ist dies der Fall, so müssten starke elektrische Felder diese Streuung irgendwie beeinflussen. Versuche in dieser Richtung werden im hiesigen Institute vorbereitet.

Das Hauptinteresse jedoch wird sich bei weiteren Untersuchungen

wohl auf das Auffinden der funktionellen Abhängigkeit der Grösse der Streuung von der Molekülgrösse konzentrieren.

Die schönen Untersuchungen von Staudinger, Hess, Meyer und anderen [1]) haben das merkwürdige Resultat ergeben, dass bei Verbindungen, die aus grossen Fadenkettenmolekülen aufgebaut sind, wie Polystyrole, Zellullose, Kautschuck usw. eine direkte quantitative Beziehung zwischen der Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette und der spezifischen Viskosität der Lösung besteht, so dass man aus der Viskosität quantitativ die Kettenlänge bestimmen kann. Es ist geplant, in unserem Institut in der nächsten Zeit diese wichtigen Untersuchungen auch auf die Streuung auszudehnen, um zu sehen, ob diese funktionelle Beziehung auch auf die Grösse der Streuung anwendbar ist und ob die Streuung auch von der räumlichen Orientierung der Moleküle bei Strömung der Flüssigkeit abhängt.

Schon jetzt hat dieser Effekt manche interessante praktische Anwendung ergeben. Lj. Šplait (loc. cit.) konnte z. B. mit Hilfe einer geistreichen, bis in die kleinsten Details ausgearbeiteten automatischen Registriermethode die periodische Änderung der Streuung der wässrigen alkoholischen Lösung, die zuerst von J. Plotnikow und S. Nishigishi (loc. cit.) nach optisch subjektiver Methode gefunden wurde, nunmehr einwandfrei nachweisen. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in den periodischen Schwankungen verschiedener Wasser-Alkohol-Molekülkomplexe um eine Gleichgewichtslage zu suchen. Auch andere Erklärungen, wie z. B. durch periodische Gruppierungen der Moleküle (spielender Mückenschwarm), durch Wirkung der durchgehenden Strahlung selbst, sind möglich.

P. Gjurić (loc. cit.) hat wiederum die zeitliche Zustandsänderung des Blutplasmas und des durch Elektrizität gereizten Froschmuskels nach der Änderung ihrer Streuung verfolgen können. P. Jurišić hat die Muskelnarkose mit Hilfe der Streuung näher untersucht (Arbeit befindet sich im Druck). Daraus ist zu ersehen, welch grosses Arbeitsfeld sich hiermit für die Biologen, Mediziner und Kolloidchemiker eröffnet.

2. Die Versuchsmethodik.

Die Versuchsmethodik scheint auf den ersten Blick sehr einfach und der Schlierenmethode sehr ähnlich zu sein. Es wird in zwei Zimmern expe-

[1]) Vergl. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift vom Bd. *53* (1930); Zeit. Elektrochem. Bd. *40*, 434, 448, 1934. H. Staudinger, Hochmolekulare organ. Verb., Berlin, 1932.

rimentiert. In einem Zimmer befindet sich die Lichtquelle, von der das Licht durch eine Wandöffnung in eine Dunkelkammer eintritt. In dem anderen Zimmer wird das Licht so gerichtet, dass ein dünner paralleler und gefilterter Lichtstrahl in einer bestimmten Entfernung von einem kleinen Röhrchen, welches im Innern geschwärzt ist, vollständig abgefangen wird. Stellt man hinter diesem Abblenderöhrchen eine photographische Platte, so wird darauf keine Spur einer Lichtwirkung zu finden sein. Anders verhält es sich aber, wenn man in den Strahlengang eine Flüssigkeitsschicht einschaltet; dann tritt auf der Platte infolge der longitudinalen Lichtstreuung eine Aureole auf. Diese Versuchsanordnung ist in Fig. 1. abgebildet.

Man muss sich sehr lange und gründlich einarbeiten, oder richtiger gesagt, in diese Methode einfühlen, ehe man gute reproduzierbare Resultate zu erhalten lernt. Da unser Institut zahlreiche Anfragen über die Details der Versuchsmethodik erhält, so möchte ich hier noch einige Punkte anführen, die beim Experimentieren von Wichtigkeit sind und die, wie eine fünfjährige Erfahrung gelehrt hat, unbedingte Voraussetzung für richtige und exakte Resultate sind.

Zunächst muss die Lichtquelle, die einen sehr wichtigen Faktor darstellt, folgenden Bedingungen entsprechen: 1) Sie muss lichtstark und 2) punktförmig sein, 3) einen möglichst grossen Teil des Spektrums umfassen und schliesslich, 4) konstantes Licht geben. In unserem Institute wurden die verschiedensten Arten der Lichtquellen erprobt: Quarzlampen, verschiedene lichtstarke Kinopunktlampen und schliesslich mehrere Typen von Bogenlampen. Am besten bewährte sich nur eine Kohlenbogenlampe, bei der die Kohlen unter einem Winkel von 120° Grad zueinander geneigt waren. Diese Lampe wurde mit Gleichstrom von 45 Amp. und einer Spannung von 42 Volt an den Kohlenenden, gespeist. Die positive Reinkohle war 18 mm, die negative Kohle 14 mm stark. Diese Lampe erfüllt die an sie gestellten Forderungen völlig. Sie ist lichtstark; stellt man das Richtrohr des Strahles auf einen bestimmtem Punkt im positiven Krater ein, so bekommt man eine ausgezeichnete punktförmige Lichtquelle, damit auch eine schöne symmetrische Aureole auf der Platte. Das Spektrum dieser Lampe umfasst das Gebiet von Ultrarot bis tief ins Ultraviolett hinein. Schliesslich kann man durch vorsichtiges Nachstellen der Lampe und Konstanthalten des Stromes auf 45 Amp. erreichen, dass die Lampe eine halbe Stunde ganz ruhig und vollständig konstant brennt, was für die meisten Versuche vollkommen genügt. Besser wäre es mit Heliostaten und Sonnenlicht bei kurzen Versuchsserien zu arbeiten. Die Lampen mit grossen Glashüllen sind nicht zu empfehlen, da das Glas Fluoreszenz-

oder Tyndall-Flecke ergeben könnte, was bei Versuchen mit dem Lichte von kürzeren Wellenlängen Störungen hineinbringen könnte.

Um monochromatisches Licht zu erhalten, benützte ich die Glasfilter von Schott und der Sendlinger Optischen Werke, die in der Mehrzahl der Fälle genügten.

Die Linse, wegen der Durchlässigkeit für Wärmestrahlen womöglich eine Steinsalzlinse, soll vor jedem Versuch sorgfältig gereinigt, eventuell nachpoliert, nach dem Versuch aber in einem Exsikkator aufbewahrt und vor dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Ein wichtiger Umstand, der berücksichtigt werden muss, ist die richtige Wahl der Küvette, d. h. des Gefässes, in dem sich während des Versuches die zu untersuchende flüssige Substanz oder Lösung befindet. Diese Küwette muss genügend grosse Dimensionen besitzen, wobei sich ein gläserner Kubus 10 × 10 × 10 cm am besten bewährt hat. Die Wände sollen möglichst dünn und planparallel sein und aus einer Glassorte bestehen, die optisch leer ist, keine störenden Einschlüsse oder Fehler besitzt und nicht fluoresziert. Am besten haben sich die Küvetten von Leybold erwiesen, die allen diesen Forderungen entsprachen. Die Wände dieser Küvetten bestanden aus planparallelen Glasplatten, mit Spiegelpolitur und einer Dicke von 2 mm. Auf die Reinigung des Innenraumes der Küvette und der Wände muss besonders geachtet werden. Am besten geschieht dies nach Weigert[1]) durch wiederholtes Spülen mit konz. Seifenlösung, Chromschwefelsäure, destilliertem Wasser und Trocknen unter einem langsam laufenden Ventilator, wobei das Gefäss mit einem sehr feinmaschigen reinen Gazenetz bedeckt werden soll. Ausserdem wurden die Wände der Küvette noch mit Kollodiumhaut überzogen, die direkt vor dem Versuch abgezogen wird. Auf diese Weise werden alle Staubteilchen, die zufällig noch an den Wänden kleben geblieben sind, entfernt.

Schliesslich muss man noch dem Abblenderöhrchen eine besondere Aufmerksamkeit zuwenden. Dieses Röhrchen muss etwas breiter (4 mm) als der Lichtstrahl (3 mm), an den Rändern haarscharf geschliffen und innen und aussen gut berusst sein. Dabei dürfen keine Russflocken, Stränge oder gar blanke Metallteile auftreten. Diese Abblendevorrichtung muss gut mit dem Lichtstrahl zentriert werden. Um dies zu erreichen ist sie so befestigt, dass sie nach allen Richtungen hin verstellbar ist. Beachtet man alle hier angeführten Vorsichtsmassregeln nicht, so bekommt man falsches Licht auf der Platte, sei es von schiefen oder optisch nicht leeren Glaswänden, sei es vom schlecht zentrierten Lichtstrahl, oder auch durch das

[1]) F. Weigert. Optische Methoden in der Chemie, 1927.

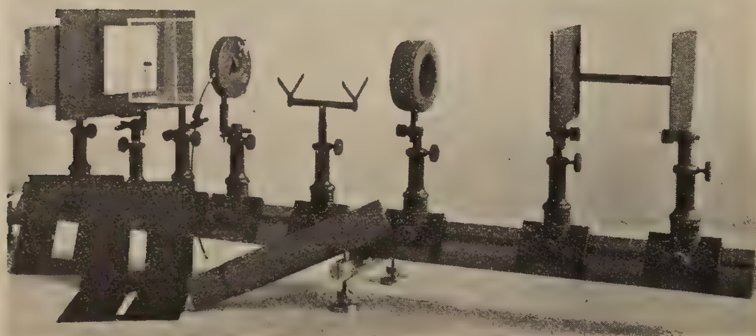


Fig. 1.

Optische Streubank nach Plotnikow.

P — die verstellbare Kassette. *A* — Abblenderöhrchen. *K* — Küvette. *V* — ein Verschluss, der nach Bedarf mit einem Uhrwerk zwecks Einstellung auf bestimmte Exposition verbunden wird. *H* — Halter für ein innen geschwärztes Rohr. *L* — Steinsalzlinse, $f = 65$ cm, *F* — Filter mit einem Diaphragma von 3 mm. *R* — Richtungsröhrchen für den aus dem Nebenzimmer eintretenden Strahl. $V - L = 28$ cm, $L - F = 16$ cm, $F - R = 12$ cm.

schlecht berusste Abblenderöhrchen. Das Diaphragma muss ebenfalls scharfe konisch gebohrte Ränder besitzen. Auch mangelnde Lichtdichtigkeit des Dunkelraumes, in dem die Aufnahmen gemacht werden, kann zu falschem Licht Anlass geben. Aus allen eben erwähnten Gründen kann man unbrauchbare Aufnahmen erhalten, die das Bild der Streuung so verzerren können, das man daraus auch falsche Schlussfolgerungen ziehen kann, wie es z. B. bei Krishnan[1]) der Fall ist.

Als die Charakteristik eines gut gelungenen Versuches dient eine symmetrische dunkle Aureole auf der Platte mit scharf abgegrenzten Rändern ohne irgendwelche Strahlen, Flecke oder eine Verschleierung des Hintergrundes. Zur Einarbeitung in diese Methode ist es ratsam mit ultraroten Strahlen und stark streuenden Mitteln zu beginnen, weil da alle schädliche Nebenwirkungen fast ganz verschwinden. Zur Ausmessung des Durchmessers dient eine besondere Vorrichtung am Spektrophotometer von König-Martens, die in unserem Institut ausgearbeitet wurde. Sie ist schon an anderer Stelle schematisch beschrieben worden, so dass die Fig. 2 hier nur ihre Abbildung bringt.

---

[1]) R. S. Krishnan, Proc. Indian Ac. 1, 44, 1934. (Anm. b. Korr.).

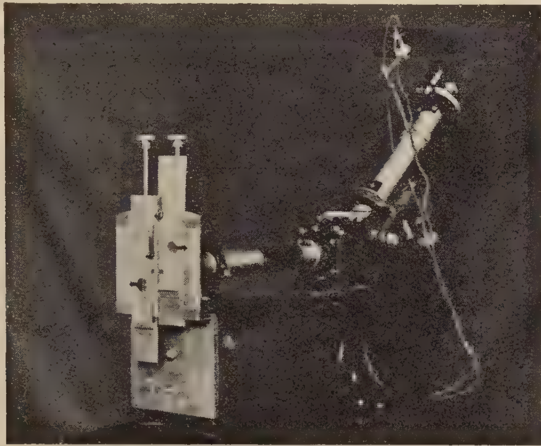


Fig. 2.
Ansatz an dem Spektralphotometer zur Ausmessung der Schwärzung nach Plotnikow.
Schmale Streifen, zentrisch aus dem Negativ ausgeschnitten, werden mikrometrisch verstellt. Im anderen Strahlengang befindet sich ein schwach geschwärztes Streifen als Standard. Es wird nach der Vertauschmethode gearbeitet.



Fig. 3.
Streuaureole einer ½% Stärkelösung von 65 mm Durchmesser im ultraroten Lichte mit dem UR-Filter RG 5 aufgenommen. Exposition 4 Sekunden. Infolge starker Streuung erfolgt ein Umbiegen des Lichtes um das Abblenderöhrchen.

In der Fig. 3 ist eine Streuaureole von etwa 65 mm Durchmesser einer ½% Stärkelösung im ultraroten Lichte zwecks Illustration angeführt.

3. Versuche mit Verbindungen der aliphatischen Reihe.

Bisher wurden Verbindungen in Untersuchung genommen, die entweder hochmolekular sind, oder Assoziierungs- ev. Solvatationseigenschaften besitzen, wie die Säuren, Alkohole, Aldehyde usw. wobei es sich bei letzteren wieder um komplizierte Moleküle handelte. Deshalb war meine erste Aufgabe, festzustellen, ob auch die allereinfachsten Verbindungen, wie Pentan, Hexan usw., die die oben erwähnten Eigenschaften entweder gar nicht besitzen oder in so geringen Masse, dass man sie bisher nicht konstatieren konnte, dennoch eine Streuung ergeben werden. Das war eine prinzipielle Frage, denn von ihrer Beantwortung hing es ab, ob man diesen Effekt als eine universelle Eigenschaft aller Moleküle auffassen konnte oder nicht. Ehe wir nun zu den Versuchsergebnissen übergehen, möchte ich einige Worte der Reinigung der Verbindungen widmen.

Zu meinen Versuchen wurden folgende Substanzen verwendet: Pentan, Hexan, Heptan, Nonan aus der Gruppe der Paraffine, Benzol als zyklische Verbindung, Zyklohexan als Übergangsglied, schliesslich Paraffinöl als ein höher molekulares Gemenge von Paraffinen mit verschiedenen zyklischen und aliphatischen, zum Teil ungesättigten, Verbindungen.

Obwohl verschiedene Autoren bei ähnlichen optischen und photochemischen Versuchen auf eine weitere Reinigung der Substanzen meistens verzichten und ihre Versuchsubstanzen als „chemisch reinst pro analysi" von verschiedenen Firmen beziehen und so verwenden, glaubten wir nicht von der Reinigung absehen zu können. Die bisherigen Versuche mit der longitudinalen Lichtstreuung haben nämlich gezeigt, dass dieser Effekt bei dem kleinsten Zusatz mancher Substanzen sich verändert. Wollten wir daher auf eine so wichtige Frage, wie sie eingangs gestellt wurde, eine eindeutige und reproduzierbare Antwort erhalten, so mussten wir sicher sein, dass es sich hier tatsächlich um Verbindungen handelt, die frei von jeder auch der allerkleinsten chemischen Verunreinigung sind.

Da die Substanzen schon mit dem grösstmöglichsten Reinheitsgrad geliefert wurden, genügt einfaches Destillieren nicht. Für einige Verbindungen wurden Reinigungsvorschriften in der Literatur [1]) gefunden, für die übrigen mussten wir uns selbst welche zurechtlegen.

Bei der Gruppe der Paraffine und beim Zyklohexan wurde das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, Spuren von ungesättigten Verbindun-

---

[1]) A. Schmitz-R. Dumont, Ch. Ztg. *21*, 487 (1897); Pringsheim, ZS. f. Ph. *50*, 741 (1928); Timmermann, Jour. Chim. ph. *23*, 741 (1910); Ch. Ztg. *11*, 442, 1910; Petrikaln, Z. ph. Ch. B. *3*, 360, 1929; Richard Kissling, Die Mineralöle, 1925; Weigert, Opt. Meth. in Chem., 1927, und and.

gen jeglicher Art zu entfernen, beim Nonan überdies Naphthalinsulfosäuren, die ihre Anwesenheit durch Fluoreszenz anzeigten. Durch Waschen mit H_2SO_4, $NaOH$, $KMn\ O_4$, in verschiedenen Permutationen, Waschen mit dest. Wasser, dies alles durch tagelanges Schütteln im Schüttelapparat wurde der Zweck dieser Operationen erreicht, wie verschiedene Kontrollen des Siedepunktes, des Fluoreszenzvermögens, die Elementaranalyse etc. ergaben; Benzol wurde nach der bekannten Methode des Ausfrierens gereinigt, während Paraffinöl als purissimum bezogen direkt verwendet wurde.

Alle Substanzen wurden überdies ultramikroskopisch auf ihre optische Reinheit geprüft, sofern es sich nicht, wie bei den späteren Versuchen, um stark kolloidale Lösungen handelte. Es kommt nämlich manchmal vor, dass trotz der grössten Vorsicht sich ein feines Staubteilchen in die Flüssigkeit verirrt und den Gang des Lichtstrahles schneidet. Dann tritt auf einen kurzen Moment ein leuchtender Punkt auf, der auf der Platte einen Schönheitsfehler geben kann. Da derartige Leuchtpunkte etwa jede halbe Minute auftreten können und die Exposition im Allgemeinen nur wenige Sekunden dauert, so wählt man den Zeitintervall so, dass man dann exponiert, wenn keine leuchtenden Punkte auftreten. Eventuell wiederholt man den Versuch. Jedenfalls ist aber dann ein umso gründlicheres Reinigen der Verbindung unter ultramikroskopischer Kontrolle notwendig. Bei ultrarotem Lichte fallen alle diese Störungen weg, weil die ultraroten Strahlen eine viele Hunderte Kilometer lange Schicht von Dunst (Wasser— und anderer Staub) ungehindert passieren und scharfe photographische Bilder geben können.

Ich gebe nun zur Beschreibung der Versuche selbst über.

Vorversuche ergaben, dass die Streuung bei den genannten Verbindungen im allgemeinen eine sehr kleine ist. Bei den Aufnahmen im grünen, blauen und ultravioletten Gebiet des Spektrums zeigte sich kein scharf gerandeter Kreis, sondern es lagerte sich noch eine verschwommene Streuung darüber. Als Ursache dieser Erscheinung wurde das falsche Licht von der vorderen Küvettenwand festgestellt. Infolge der kleinen Streuung übte dieses falsche Licht natürlich einen weit grösseren Einfluss aus, als es bei einer starken Streuung der Fall wäre, wo die starke Schwärzung eventuelles falsche Licht ganz überdeckt, ohne dass das Resultat in seiner Richtigkeit in Frage gestellt würde. Um aber im vorliegenden Falle auch dieses falsche Licht zu beseitigen wurde an der Apparatur folgende Modifikation angebracht.

Der Lichtstrahl wird auf seinem Wege oberhalb der Küvette durch ein Glasprisma total reflektiert und fällt durch den oberen offenen Teil der Küvette vertikal in die Flüssigkeit. Unterhalb der Küvette befinden

sich das Abblenderöhrchen und die photographische Platte. Durch diese Anordnung wurde vermieden, dass der Lichtstrahl mit der vorderen Küvettenwand in Berührung kommt. Er fällt direkt auf die Flüssigkeitsoberfläche, so dass dadurch das eventuelle falsche Licht der vorderen Küvettenwand ausgeschaltet wird. Diese Anordnung hat sich auch sehr gut bewährt.

Wegen der kleinen Streuung wurde grössere Expositionszeit, nämlich 20 Sekunden, gewählt. Die Platten wurden bei einer Temperatur des Metol-Hydrochinon-Entwicklers von 18° C während sechs Minuten entwickelt. Alle diese Bedingungen wurden peinlichst eingehalten, da nur so eine Vergleichsmöglichkeit der verschiedenen Versuche geschaffen wurde. Das Glasprisma liess das Ultraviolett bis 330 mμ durch. Die Schichtdicke, die der Lichtstrahl im Medium passierte, betrug 8 cm.

Tabelle I.

Substanz	Spektralbereich			
	Ultrarot Filter RG 5	Grün Filter VG 1	Blauviolett $KMnO_4$—Losung	Ultraviolett Filter UV 1
	Durchmesser der Streuung in mm.			
Pentan	0	16	20	9
Hexan	0	17	21	9
Heptan	0	18	23	12
Nonan	0	20	27	14
Zyklohexan	0	26	32	10
Benzol	10	32	43	12
Paraffinöl	20	38	46	18

Die Versuchsresultate sind in der Tabelle I wiedergegeben.

Für U. R. wurden Agfa-Platten 730 oder 810 benutzt. Für andere Perutz und Mimosa.

Wie es zu erwarten war, sind die Streuungen dieser einfachen Verbindungen sehr klein. Sie zeigen ein Maximum im blauviolettem Gebiet und ein Abfallen gegen Rot und Ultraviolett. Im infraroten Gebiet ist keine Streuung vorhanden.

Die Streuung wächst mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Bei Molekülen mit derselben Kohlenstoffzahl, wie bei Hexan, Benzol und Zyklohexan tritt die Wirkung der Struktur klar zu Tage, indem die zyklische Struktur eine grössere Streuung ergibt. Benzol als ungesättigte zyklische Verbindung weist die grösste Streuung und ausserdem eine

Streuung im Infrarot auf. Somit gibt uns diese kleine Versuchsreihe einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Molekülgrösse, ihrer Struktur und dem Wellengebiet der maximalen Streuung.

4. Versuche mit Kolophonium, gelöst in CCl_4.

Versuche mit festen Harzen, welche optisch vollkommen klar waren, haben zur Entdeckung geführt, dass der Lichtstrahl sich in ihnen umbiegen kann. Diese Erscheinung, wurde kurz Streureflexion genannt. Durch diese Versuche wurde die Anregung gegeben, nunmehr Harzlösungen mit immer steigender Konzentration zu untersuchen, um das Verhalten des longitudinalen Streuungseffektes bei diesen hochmolekularen Substanzen zu studieren.

Es wurden zunächst Vorversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln gemacht. Das Lösungsmittel musste vor allem das Kolophonium vollständig lösen, durfte nicht allzu rasch verdunsten und sollte wenigstens in dem infraroten Wellenlängengebiete des Spektrums keine Streuung ergeben. Dieses ideale Lösungsmittel wurde schliesslich im Tetrachlorkohlenstoff gefunden. CCl_4 löst das Kolophonium vollständig, zeigt im infraroten Gebiet keine Streuung und schliesslich verdunstet es während der kurzen Versuchsdauer nur ganz unmerklich. Fassen wir die im vorhergehenden Kapitel angeführten Resultate ins Auge, so lässt sich das Fehlen der Streuung im infraroten Gebiet erklären. Auch ist das CCl_4 eine kleinmolekulare, vollständig gesättigte Verbindung und es war zu erwarten, dass er im infraroten Gebiet gar keine, im grünem Gebiet nur eine unmerkliche Streuung zeigt. Das war auch tatsächlich der Fall. Die Streuung in Grün war so klein, dass wir sie bei unseren Versuchen vernachlässigen zu können glaubten.

Wir beschränkten daher unsere Untersuchungen auf diese beiden Gebiete des Spektrums.

Das für unsere Versuche verwendete amerikanische Kolophonium von der Marke WWW war nahezu ganz weiss. Es wurde im Mörser zermahlt und dann durch einen Satz feiner Siebe gesiebt. Auf diese Weise wurden grobe mechanische Verunreigungen entfernt. Beim Lösen in CCl_4 zeigte es sich, dass noch vorhandene Unreinlichkeiten an der Oberfläche der Lösung schwammen. Sie wurden durch sorgfältiges Filtrieren entfernt.

Durch Zusatz von steigenden Gewichtsmengen Kolophonium zum CCl_4 wurden nun Lösungen hergestellt, die zunächst einen dünnflüssigen, dann öligen und schliesslich gallertartigen Charakter zeigten. Die in den Tabellen angegebene Konzentration bedeutet diejenige Menge des Kolophoniums in g, die in 100 ccm CCl_4 gelöst wurde.

Von jeder Konzentration wurden nun 12 Aufnahmen im zeitlichen Abstand von je einer Minute gemacht. Die Expositionszeit war dabei 4 Sek.. Entwicklungsdauer 90 Sek. Die Platten wurden gleichzeitig entwickelt. Stromstärke und Spannung waren dieselben, wie bei den früheren Versuchen.

Zur Illustration der Verhältnisse sind in der Tabelle II ein Versuchsprotokoll für die Konzentration 10 gr pro 100 cm^3 und in der Tabelle III das summarische Resultat für alle Konzentrationen angeführt.

Tabelle II.

Konz. 10 gr. Kol. pro 100 cm^3 CCl_4		
Zeit in Min.	Streudurchmesser mm.	
	U.-Rot	Grün
0	32 ×	26
1	32	26
2	30	26
3	35 ×	25
4	29	29
5	35 ×	23
6	27	26
7	37 ×	25
8	30	23
9	35 ×	29
10	28	26
11	34 ×	27

× — Wellenbauch der Perioden.

Tabelle III.

Konz. gr. pro 100 cm^3	Mittelwerte der Streudurchmesser mm	
	U.-Rot	Grün
1	24	20
5	29	23
10	32	26
20	36	26
30	41	28
40	43	26
50	50	31
60	54	36
70	35	41
80	33	43
90	28	50
100	26	54

Die erste Tabelle zeigt, dass die Streuung ein periodisches Schwanken, das uns an die periodischen Erscheinungen bei Alkohol-Wassergemisch erinnert, ergibt. Mit wachsender Konzentration werden die Amplituden immer kleiner, bis sie ganz verschwinden. Weitere Untersuchungen werden uns nähere Aufklärungen über die Ursache dieser Erscheinung geben. Die zweite Tabelle zeigt, dass die Streuung mit der Konzentration im U.-Rot bis zu Konz. 60 wächst und dann abnimmt. Im Grün wurde sogar bei der Konz. 100 noch kein Maximum erreicht. Weitere Fortsetzung dieser Untersuchung ist geplant und diese kurze Notiz soll nur als eine vorläufige Mitteilung angeshen werden.

5. Versuche mit Stärkelösungen.

Die oben geschilderten Versuche, die eine Abhängigkeit der Grösse der Streuung von der Molekulargrösse und Struktur bei kleinen Molekü-

len ergaben, führten zum Wunsch nach der Ausdehnung dieser Versuche auf hochmolekulare und kolloide Stoffe. Dem freundlichen Entgegenkommen von Prof. Samec in Laibach verdankend, stand die Möglichkeit offen, verschiedene Stärkekörper[1]) mit annähernd bekannten Molekulargewichten zu bekommen. Dieselben wurden in dem Chemischen Laboratorium der Laibacher Universität hergestellt und von mir sofort nach ihrer Herstellung abgeholt. Die ersten Streuversuche wurden 24 Stunden nach der Herstellung ausgeführt. Somit war die Möglichkeit gegeben, das Verhalten der Streuung an kolloidalen Lösungen zu untersuchen. Es wurden immer Lösungen von ½% Stärke angewandt, da diese bei der Schichtdicke von 10 cm ein grosse Streuung ergaben. Die anderen Versuchsbedingungen waren die früheren. Die Expositionszeit betrug ebenfalls 4 Sek. Für die Versuche wurden folgende Stärkelösungen verwendet: native Kartoffelstärke, lösliche Stärke Lintner, Achroodextrin, ultrafiltrierte Fouardsche Stärke. Alle hier angeführten Stärkekörper enthalten weniger gebundenen Phosphor, als die Ausgangsstärke, daher eine geringere elektrische Aufladung und einen geringeren Schutz vor der Koagulation. Die Streuung ist im allgemeinen desto kleiner, je geringer die Teilchengrösse ist; beim Altern aber nimmt die Streuung zu. Dies stimmt mit den ultramikroskopischen Beobachtungen überein, denen zufolge alle oben erwähnten Lösungen eine zeitlich ansteigende Aggregation zeigen. Die Fouardsche Stärke zeigt eine unvergleichlich langsamere Aggregation, dementsprechend ist auch die Streuung bei ihr anfangs konstant. Der Grund liegt darin, dass dieses Produkt durch Ultrafiltration von den grösseren Molekülkomplexen, die weniger stabil sind, befreit ist. Weiter wurden Kartoffelstärken vom Molargewichte 150000, die bei 120° *C* und unter Druck 0,5, 1,5, 3 und 5 Stunden gekocht waren, verwendet. Bei dieser Operation wird die Kornstruktur zerstört. Aus der Scheingallerte entsteht eine kolloidale Lösung. Die esterartig gebundene Phosphorsäure wird abgespalten. Hierdurch verliert die Stärke einen grossen Teil der elektrischen Ladung und der Hydratation. Ein Teil der Stärkesubstanz wird weniger lösungsstabil und koaguliert langsam bis zu einer bestimmten Grenze. Es vollzieht sich auch eine gewisse Peptisation, die aber gering ist. Die elektrische Ladung ist gross genug, um noch die grossen Molate in Lösung zu halten.

Die länger gekochten Lösungen besitzen die schützende Wirkung der Aufladung und Hydratation nicht mehr, und sie werden schneller trübe; die Trübung setzt sich ab und die Streuung wird mit der Zeit geringer. Ausserdem wurden noch Amylo- und Erythrokörper, die praktisch

[1]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 1927.

frei von Phosphorsäure sind und sich voneinander nur strukturell unterscheiden, benutzt. Wahrscheinlich ist bei ihnen die Bindung am glukosidischen Atom verschieden, d. h. dass die Lagerungen der *OH*-Gruppen, der *O*-Brücken und die Molkohäsionen verschieden sind. Das MG ist bei der ersteren 100000 und bei der letztgenannten 200000. Die Streuung ist aber bei dem zweiten Körper kleiner. Das kann so erklärt werden, dass die Aggregatformen verschieden sind, nämlich, dass sie beim Erythrokörper traubenförmig und bei dem Amylokörper perlenschnurähnlich sind.

In der Tabelle IV sind die bisherigen Versuchsresultate über die Streuung bei verschiedenen Stärkesorten übersichtlichkeitshalber tabellarisch zusammengestellt. Alle Versuche wurden im Ultrarotlichte bei 4 Sekunden Exposition ausgeführt. Die Stärkekonzentration betrug immer ½%.

Tabelle IV.

Die Bedeutung der Nummerierung ist die folgende:
1. Lösung aus weissem Dextrin hergestellt. Molargewicht MG = 4000.
2. „id" aus gelbem Dextrin. MG = 8000.
3. Aus löslicher Stärke. MG = 20000.
4. „ aus Kartoffelstärke. MG = 150000.
5. Fouard sche Stärke. MG = 200000.
6. Wasserlösliche Kartoffelstärke bei 120° 0,5 Stunden gekocht.
7. „ id „ „ 3 Stunden „
8. „ „ „ „ 1,5 „ „
9. Amylose. MG = 100000.
10. Erythrose. MG. = 200000.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	38	40	32	60	48	85	95	100	51	42
24	50	54	36	70	48	74	70	90	61	49
48	65	68	44	77	48	65	65	70	70	54
72	75	82	50	85	48	54	59	52	81	61
96	76	82	50	92	48	55	58	50	84	63
192	76	82	50	102	48	55	58	50	90	65
216	76	82	50	101	48	55	58	50	90	65
240	76	82	50	102	56	55	58	50	90	64

Aus dieser Tabelle kann man manche Schlüsse ziehen. Erstens kann man bei manchen Versuchsreihen, die bei graphischer Darstellung gleichförmige Kurven ergeben ziemlich, gute Konstanz der „Reaktionsgeschwindigkeitskonstante" der zeitlichen Veränderung der Lösungen, nach der *mo-*

nomolekularen Reaktion berechnet, erhalten. Da bei diesen Versuchen auf die Temperaturkonstanz während der 10-tägigen Versuchsdauer nicht geachtet wurde, so ist auch eine derartige Konstanz sehr überraschend. Es scheint, dass bei entsprechender Versuchsanordnung eine gute Konstanz erzielt werden kann.

Weiter hat es sich herausgestellt, dass eine Abhängigkeit der Streuung von der Molekulargrösse und Struktur auch bei den fein kolloidalen Lösungen vorhanden ist. Die funktionelle quantitative Beziehung muss selbstverständlich durch besondere Versuche an zahlreichen Beispielen ermittelt werden. Hier hatte es sich nur darum gehandelt um zu zeigen, dass diese Streumethode bei den Untersuchungen der Eigenschaften der hochmolekularen und kolloidalen Lösungen bei ihrer richtigen Anwendung wertvolle Dienste leisten kann. Die Versuchsreihe 5 ergibt eine gute Konstanz der Streuung während 9 Tage, was auf die gute Reproduzierbarkeit der Versuche hinweist.

Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es werden kurz die Haupteigenschaften des Plotnikowschen longitudinalen Streueffekts besprocheen.

2. Es werden verschiedene Vorsichtsmassregel, die bei derartigen Untersuchungen angewandt werden müssen, um einwandfreie Resultate zu erhalten, beschrieben.

3. Es wurden Streuungen bei Pentan, Hexan, Heptan, Nonan, Hexahydrobenzol, Benzol, Paraffinöl und ihre Abhängigkeit von Molekülgrösse und Struktur festgestellt.

4. Es wurden die Veränderungen der Streuung bei Kolophoniumlösungen in CCl_4 mit der Konzentration im ultraroten und grünen Lichte studiert; CCl_4 selbst besitzt im Ultrarot keine Streuung.

5. Es wurde die zeitliche Veränderung der Streuung bei verschiedenen Stärkelösungen studiert, wobei eine Abhängigkeit von der Molekulargrösse, von der Struktur und anderen Eigenschaften gefunden wurde. Somit ist gezeigt worden, dass die Streuung bei richtiger Anwendung ein wertvolles Hlifsmittel beim Erforschen der Eingenschaften der hochmolekularen und kolloidalen Lösungen sein kann.

Diese Arbeit wurde im Zeitintervalle von Herbst 1931 bis Juli 1934 mit einer Unterbrechung wegen Militärdienstverpflichtungen im Physika-

lisch-Chemischen Institute der Technischen Fakultät der Universität Zagreb ausgeführt. Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow möchte ich für die Anregung und Leitung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen. Ebenso bin ich auch dem Direktor des Chemischen Laboratoriums der Laibacher Universität Herrn Prof. Dr. Max Samec für die Bereitwilligkeit der Herstellung der Stärkelösungen und der Erklärung ihrer Eigenschaften warmen Dank schuldig.

Zagreb, den 1 September 1934.

Eingegangen am 27 September 1934.

Felix Joachim Wiśniewski.

Remarque sur les ondes électromagnétiques de discontinuité[1].

Dans la note suivante on va montrer qu'une onde de discontinuité électromagnétique qui se propage dans un milieu anisotrope au point de vue électromagnétique, peut augmenter l'énergie cinétique des charges électriques aux frais de l'énergie électromagnétique du milieu traversé par l'onde de discontinuité.

Pour démontrer cette proposition on va utiliser les équations du champ électromagnétique qui seront écrites ici comme il suit:

$$k_1 \frac{\partial E_1}{\partial x} + k_2 \frac{\partial E_2}{\partial y} + k_3 \frac{\partial E_3}{\partial z} = \rho; \quad \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0;$$

$$\rho \frac{v_s}{c} + \frac{k_s}{c} \frac{\partial E_s}{\partial t} = rot_s H; \quad \frac{\mu}{c} \frac{\partial H_s}{\partial t} = - rot_s E$$

où E_1, E_2, E_3 sont les composantes du champ électrique, H_1, H_2, H_3 — les composantes du champ magnétique, ρ la densité de la charge électrique, v_1, v_2, v_3 les composantes de la vitesse, k_1, k_2, k_3 les constantes diélectriques principales du milieu anisotrope.

L'équation de la surface de discontinuité s'écrit:

$$f(x, y, z, t) = 0.$$

Si l'on admet que les discontinuités sont du premier ordre, on aura:

$$[E_s] = 0; \quad [H_s] = 0; \quad [s] = 0$$

[1]) L. Silberstein: Elektryczność i Magnetyzm, T. II.
T. Levi-Cività: Caractéristiques des systèmes différentiels. Paris 1932.
J. Hadamard: Leçons sur la propagation des ondes. Paris 1903.

où le signe [ ] désigne les sauts des grandeurs discontinues sur la surface de discontinuté.

Pour les discontinuités des dérivées partielles du premier ordre on a alors, si l'on prend l'état actuel comme état primitif, les expressions suivantes:

$$\left[\frac{\partial E_s}{\partial (x, y, z)}\right] = g\, e_s(\alpha, \beta, \gamma); \quad \left[\frac{\partial H_s}{\partial (x, y, z)}\right] = g\, h_s(\alpha, \beta, \gamma);$$

$$\left[\frac{\partial E_s}{\partial t}\right] = -\, g e_s V; \quad \left[\frac{\partial H_s}{\partial t}\right] = -\, g h_s V,$$

où

$$g = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2}.$$

V c'est la vitesse de propagation des ondes.

Pour $[\rho\, v_s]$ on a d'après le même principe:

$$[\rho\, v_s] = -\, g\, \lambda_s V.$$

e_s, h_s, λ_s ce sont les composantes des vecteurs qui déterminent la grandeur du saut sur la surface de discontinuité.

En formant à partir des équations du champ électromagnétique des équations aux differénces sur la surface de discontinuité puis en introduisant les expressions données de ces différences ou sauts, on trouve: 1° les relations suivantes:

$$k_1 e_1 \alpha + k_2 e_2 \beta + k_3 e_3 \gamma = 0; \quad h_1 \alpha + h_2 \beta + h_3 \gamma = 0$$

(où on pose:

$$[\rho] = 0)$$

et 2° les relations:

$$(A) \quad \begin{aligned} -\mu h_1 \left(\frac{V}{c}\right) &= e_2 \gamma - e_3 \beta; & -\lambda_1 \left(\frac{V}{c}\right) - k_1 e_1 \left(\frac{V}{c}\right) &= h_3 \beta - h_2 \gamma; \\ -\mu h_2 \left(\frac{V}{c}\right) &= e_3 \alpha - e_1 \gamma; & -\lambda_2 \left(\frac{V}{c}\right) - k_2 e_2 \left(\frac{V}{c}\right) &= h_1 \gamma - h_3 \alpha; \\ \mu h_3 \left(\frac{V}{c}\right) &= e_1 \beta - e_2 \alpha; & -\lambda_3 \left(\frac{V}{c}\right) - k_3 e_3 \left(\frac{V}{c}\right) &= h_2 \alpha - h_1 \beta. \end{aligned}$$

En éliminant entre ces équations h_1, h_2, h_3 et posant

$$\rho_1 = 1 - \frac{V^2}{V_1^2}; \quad \rho_2 = 1 - \frac{V^2}{V_2^2}; \quad \rho_3 = 1 - \frac{V^2}{V_3^2}$$

où

$$V_s = \frac{c}{\sqrt{\mu\, k_s}},$$

on trouve le système suivant d'équations:

$$e_1 (\alpha^2 - \rho_1) + e_2\, \alpha\beta + e_3\, \alpha\gamma = -\lambda_1\, \mu \left(\frac{V}{c}\right)^2,$$

$$e_1\, \alpha\beta + e_2 (\beta^2 - \rho_2) + e_3\, \beta\gamma = -\lambda_2\, \mu \left(\frac{V}{c}\right)^2,$$

$$e_1\, \alpha\gamma + e_2\, \beta\gamma + e_3 (\gamma^2 - \rho_3) = -\lambda_3\, \mu \left(\frac{V}{c}\right)^2,$$

En désignant par D, D_1, D_2, D_3 les déterminants:

$$D = \begin{vmatrix} \alpha^2 - \rho_1 & \alpha\beta & \alpha\gamma \\ \alpha\beta & \beta^2 - \rho_2 & \beta\gamma \\ \alpha\gamma & \beta\gamma & \gamma^2 - \rho_3 \end{vmatrix}; \quad D_1 = -\mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 . \begin{vmatrix} \lambda_1 & \alpha\beta & \alpha\gamma \\ \lambda_2 & \beta^2 - \rho_2 & \beta\gamma \\ \lambda_3 & \beta\gamma & \gamma^2 - \rho_3 \end{vmatrix};$$

$$D_2 = -\mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 . \begin{vmatrix} \alpha^2 - \rho_1 & \lambda_1 & \alpha\gamma \\ \alpha\beta & \lambda_2 & \beta\gamma \\ \alpha\gamma & \lambda_3 & \gamma^2 - \rho_3 \end{vmatrix};$$

$$D_3 = -\mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 . \begin{vmatrix} \alpha^2 - \rho_1 & \alpha\beta & \lambda_1 \\ \alpha\beta & \beta^2 - \rho_2 & \lambda_2 \\ \alpha\gamma & \beta\gamma & \lambda_3 \end{vmatrix},$$

on a pour e_1, e_2, e_3 les expressions suivantes:

$$D . e_1 = D_1; \quad D . e_2 = D_2; \quad D . e_3 = D_3 .$$

Nous allons envisager le cas $D = 0$.

Comme par hypothèse $e_1 \neq 0$; $e_2 \neq 0$; $e_3 \neq 0$, il suit que:

$$D_1 = 0; \quad D_2 = 0; \quad D_3 = 0.$$

Les sauts λ_1, λ_2, λ_3 satisfont donc aux équations:

$$(B) \quad \begin{aligned} -D_1 &= \lambda_1 \{\rho_2 \rho_3 - \rho_3 \beta^2 - \rho_2 \gamma^2\} + \lambda_2 \alpha \beta \rho_3 + \lambda_3 \alpha \gamma \rho_2 = 0, \\ -D_2 &= \lambda_1 \alpha \beta \rho_3 + \lambda_2 \{\rho_1 \rho_2 - \rho_1 \gamma^2 - \rho_3 \alpha^2\} + \lambda_3 \gamma \beta \rho_1 = 0, \\ -D_3 &= \lambda_1 \alpha \gamma \rho_2 + \lambda_2 \beta \gamma \rho_1 + \lambda_3 \{\rho_1 \rho_2 - \rho_1 \beta_2 - \rho_2 \alpha^2\} = 0. \end{aligned}$$

Ce système d'équations a pour λ_1, λ_2, λ_3 des solutions différentes de zéro si le déterminant:

$$\Delta = \begin{vmatrix} (\rho_2 \rho_3 - \rho_3 \beta^2 - \rho_2 \gamma^2) & \alpha \beta \rho_3 & \alpha \gamma \rho_2 \\ \alpha \beta \rho_3 & (\rho_1 \rho_3 - \rho_1 \gamma^2 - \rho_3 \alpha^2) & \gamma \beta \rho_1 \\ \alpha \gamma \rho_2 & \beta \gamma \rho_1 & (\rho_1 \rho_2 - \rho_1 \beta^2 - \rho_2 \alpha^2) \end{vmatrix} = 0$$

En effectuant les calculs on trouve que

$$\Delta = D^2,$$

où

$$D = \rho_1 \rho_2 \rho_3 \left\{ 1 - \frac{\alpha^2}{\rho_1} - \frac{\beta^2}{\rho_2} - \frac{\gamma^2}{\rho_3} \right\}.$$

Comme par hypothèse $D = 0$ il suit comme conséquence que

$$\Delta = 0.$$

Par suite, si $D = 0$, le système des équations *(B)* a des solutions de λ_1, λ_2, λ_3 différentes de zero.

L'équation $D = 0$ détermine les valeurs possibles des vitesses de propagation de la surface de l'onde dans un milieu anisotrope.

Il suit de là que toutes les ondes de discontinuité qui se propagent dans un milieu anisotrope avec une des vitesses determinées par l'équation

$$D = 0.$$

sont compatibles avec des sauts de vitesse des charges électriques.

Donc chaque onde qui se meut dans un milieu anisotrope, produit par son passage des sauts de vitesse des charges électriques.

En multipliant les équations *(A)* convenablement par α, β, γ et en les ajoutant on trouve:

$$\mu \{k_1 e_1 \alpha + k_2 e_2 \beta + k_3 e_3 \gamma\} = -\mu \lambda_n.$$

Or, comme: $k_1 e_1 \alpha + k_2 e_2 \beta + k_3 e_3 \gamma = 0$,
il suit que:

$$\lambda_n = 0,$$

ce qui veut dire que les sauts de vitesse des charges sont situées dans le plan tangent à l'onde de discontinuité.

Les équations *(A)* s'écrivent:

$$\mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 \lambda_1 = e_1 \left(1 - \frac{V^2}{V_1^2}\right) - \alpha e_n; \quad \mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 \lambda_2 = e_2 \left(1 - \frac{V^2}{V_2^2}\right) - \beta e_n;$$

$$\mu \left(\frac{V}{c}\right)^2 \lambda_3 = e_3 \left(1 - \frac{V^2}{V_3^2}\right) - \gamma e_n,$$

d'où:

$$\mu^2 \left(\frac{V}{c}\right)^4 \sum_1^3 \lambda_s^2 = \sum_1^3 e_s^2 \left(1 - \frac{V^2}{V_s^2}\right) - e_n^2.$$

Dans un milieu isotrope on a:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V; \quad e_n = 0$$

d'où il suit que dans un milieu isotrope:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0.$$

Pour un milieu anisotrope $V \neq V_s$ et $e_n \neq 0$, donc pour un milieu anisotrope:

$$\lambda_1 \neq 0; \quad \lambda_2 \neq 0; \quad \lambda_3 \neq 0.$$

Comme:

$$[\rho v_s] = \rho [v_s] = -g \lambda_s V; \quad \rho v'_s = \rho v_s - g \lambda_s V,$$

où v' désigne la vitesse après le passage de l'onde, on a pour la densité

de l'énergie cinétique des charges électriques après le passage de l'onde l'expression:

$$\frac{1}{2}\sum_{1}^{3}\rho\, v'_s{}^2 = \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}\rho\, v_s^2 - g\, V.\sum_{1}^{3}\lambda_s\, v_s + \frac{1}{2}\, g^2\, V^2\, \frac{1}{\rho}\sum_{1}^{3}\lambda_s^2 .$$

En posant:

$$T' = \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}\rho\, v_s'^2; \quad T = \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}\rho\, v_s^2,$$

on trouve:

$$T' = T - g\, V.\sum_{1}^{3}\lambda_s\, v_s + \frac{1}{2}\, g^2\, V^2 \frac{1}{\rho}\sum_{1}^{3}\lambda_s^2,$$

d'où en moyenne on a:

$$\overline{T'} = \overline{T} + \frac{1}{2}\, g^2\, V^2\, \frac{\Sigma\,\lambda_s^2}{\rho}.$$

Donc en moyenne l'énergie cinétique des charges électriques est plus grande après le passage d'une onde de discontinuité qu'elle ne l'était avant le passage de cette onde.

Comme l'onde de discontinuité ne porte avec elle aucune énergie (vu la condition:

$$[E_s] = 0; \quad [H_s] = 0)$$

cet accroissement de l'énergie cinétique des charges électriques ne peut avoir lieu qu'au compte de l'énergie du champ électromagnétique du milieu anisotrope.

Donc les centres émettant les ondes de discontinuité peuvent échauffer les corps éloignés non aux frais de leurs propre énergie qu'ils n'émettent pas, mais au compte de l'énergie du champ électromagnétique du corps traversé par les ondes.

Manuscrit reçu le 20 octobre 1934.

Tomislav Pinter.

Über die Reihe der Zustandsgleichungen.

Die Zustandsgleichung von Wohl ist die durch eine Konstante erweiterte Zustandsgleichung von van der Waals. Diese Erweiterung ist formell durch den Ansatz ermöglicht, dass im kritischen Punkt die vier Wurzeln der Gleichung gleich und reell sind. In ganz derselben Weise kann man eine Gleichung 5. Grades mit fünf Konstanten, eine Gleichung 6. Grades mit 6 Konstanten und allgemein eine Gleichung n-ten Grades mit n Konstanten ableiten. Diese Gleichungen werden also von dem Gesetze der Binomialkoeffizienten beherrscht.

Die allgemeinste Form einer Zustandsgleichung [1]) ist:

$$f\,(p, v, T, a, b, c, d, \dots) = 0.$$

Hier bedeutet p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur; $a, b, c, d, \dots$ sind individuelle Konstanten. Für den kritischen Punkt gelten dann die Gleichungen:

$$\left(\frac{d\,p}{d\,v}\right)_T = 0\,,\ \left(\frac{d^2 p}{d\,v}\right)_T = 0\,.$$

Mit diesen Gleichungen müssen sich alle individuellen Konstanten aus der ersten Gleichung eliminieren lassen. Zwar kann man mit diesen Gleichungen nur drei Konstanten ermitteln. Wenn eine Zustandsgleichung mehr als drei Konstanten enthält, dann muss eine Beziehung zwischen den Konstanten der Zustandsgleichung bestehen, denn nur in diesem Falle kann eine Zustandsgleichung dem Gesetze der korrespondierenden Zustände angepasst werden.

---

[1]) G. Meslin, Compt. Rend. *116*, 135, 1893, zitiert nach Kuenen, Die Zustandsgleichung, S. 157, 1907; Nernst, Theoretische Chemie, 11—15 Auflage. S. 240.

Ein direkter Beweis dieser Ausführungen ist die Zustandsgleichung von A. W o h l [2]). Wir werden hier die von W o h l als Hauptzustandsgleichung bezeichnete Gleichung benutzen:

$$\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v}, \; p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v^3}. \qquad (1)$$

Auch werden wir hier von der Temperaturabhängigkeit der Glieder dieser Gleichung absehen, d. h. die Konstanten als von Druck und Temperatur unabhängig betrachten.

Wie bekannt, lässt sich diese Gleichung reduzieren und wir bekommen:

$$\pi = \frac{15\,\vartheta}{4\,\varphi - 1} - \frac{24}{\varphi(4\,\varphi - 1)} + \frac{4}{\varphi^3},$$

die Gleichung in reduzierter Form, welche keine individuellen Konstanten enthält und ausser π, dem reduzierten Druck, ϑ, der reduzierten Temperatur, und φ, dem reduzierten Volumen, nur noch allgemeine, für alle Stoffe gültige Zahlenfaktoren enthält. Die Gleichung (1) auf die kritische Isotherme angewandt, gibt in Verbindung mit der Gleichung

$$(v - v_k)^4 = 0$$

die Werte:

$$a = 6\,v_k^2\,p_k, \qquad \frac{RT_k}{p_k v_k} = s = 3{,}75,$$

$$c = 4\,v_k^3\,p_k = \frac{2}{3}\,a\,v_k,$$

$$b = \frac{cb}{c} = \frac{1}{4}\,v_k,$$

Die Beziehung zwischen den individuellen Konstanten lautet:

$$3\,c = 8\,a\,b.$$

Wie man sieht, ist $c = \frac{2}{3}\,a\,v_k$. Wenn man die so erhaltenen Werte in (1) einsetzt, so bekommt man:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{2\,a\,v_k}{3\,v^3},$$

---

[2]) A. W o h l. Zeitschr. f. physik. Chem. *99*, 207. 1921. Vergleiche die Zusammenstellungen auf S. 208. 209.

R. W e g s c h e i d e r. ebenda. *99*, 361. 1921.

oder im kritischen Punkt:

$$p_k = \frac{R\,T_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k\,(v_k - b)} + \frac{2\,a}{3\,v_k^2}. \tag{II}$$

Die van der Waalssche Gleichung lautet für den kritischen Punkt:

$$p_k = \frac{R\,T_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k^2}. \tag{I}$$

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass man ebenso mit den Zustandsgleichungen höheren Grades verfahren kann, und dass sich eine Gleichung n-ten Grades mit n Konstanten als eine Gleichung mit nur drei Konstanten darstellen lässt. Ebenso kann man auch eine Gleichung n-ten Grades reduzieren, so dass aus ihr alle individuellen Konstanten verschwinden. Die Bedingung ist dieselbe, wie die, welche Wohl bei seiner Gleichung gemacht hat, nämlich, dass im kritischen Punkt die Isotherme die Form hat:

$$(v - v_k)^n = 0, \tag{2}$$

d. h. dass in diesem Punkte n Wurzeln der Gleichung gleich und reell werden.

Im folgenden werde ich die Gleichungen 5. und 6. Grades als Hauptzustandsgleichungen und in reduzierter Form ableiten. Auch hier werde ich die individuellen Konstanten als von Druck und Temperatur unabhängig betrachten.

Die Zustandsgleichung fünften Grades.

Die Zustandsgleichung 5. Grades lautet:

$$\left(p + \frac{d}{v^4}\right)(v - b) = R\,T - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2},$$

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v\,(v - b)} + \frac{c}{v^2\,(v - b)} - \frac{d}{v^4}. \tag{3}$$

Die Gleichung (3) mit v multipliziert und nach Potenzen von v geordnet, gibt:

$$v^5 - \left(b + \frac{R\,T}{p}\right) v^4 + \frac{a}{p}\,v^3 - \frac{c}{p}\,v^2 + \frac{d}{p}\,v - \frac{b\,d}{p} = 0. \tag{4}$$

Im kritischen Punkt ist nach unserem Ansatz:

$$(v - v_k)^5 = 0.$$

Diese Gleichung in Verbindung mit Gleichung (4) liefert für den kritischen Punkt:

$$a = 10\, v_k^2\, p_k,$$
$$c = 10\, v_k^3\, p_k = a\, v_k,$$
$$d = 5\, v_k^4\, p_k = \frac{1}{2}\, a\, v_k^2 = \frac{1}{2}\, c\, v_k,$$
$$b\, d = v_k^5\, p_k.$$

Das ergibt weiter:

$$b = \frac{b\,d}{d} = \frac{1}{5}\, v_k; \qquad s = \frac{R\,T_k}{p_k\, v_k} = \frac{24}{5} = 4{,}8;$$
$$\frac{R\,T_k}{p_k} = \frac{24}{5}\, v_k; \qquad R = \frac{24}{5} \cdot \frac{p_k\, v_k}{T_k}.$$

Die Beziehungen zwischen den individuellen Konstanten lauten:

$$5\,a\,b = c, \qquad c^2 = 2\,a\,d.$$
$$5\,c\,b = 2\,d,$$

Die gefundenen Werte in Gleichung (4) eingesetzt, ergeben:

$$v^5 - \frac{1}{5}\, v_k\, v^4 + \frac{10\, v_k^2\, p_k}{p}\, v^3 - \frac{10\, v_k^3\, p_k}{p}\, v^2 + \frac{5\, v_k^4\, p_k}{p}\, v - \frac{v_k\, p_k}{p} =$$
$$= \frac{24}{5} \cdot \frac{p_k\, v_k}{T_k}\, T \cdot \frac{v^4}{p}.$$

Diese Gleichung mit $\frac{p}{p_k\, v_k^5}$ multipliziert, ergibt:

$$\frac{p}{p_k} \cdot \frac{v^5}{v_k^5} - \frac{1}{5}\, \frac{p}{p_k} \cdot \frac{v^4}{v_k^4} + 10\, \frac{v^3}{v_k^3} - 10\, \frac{v^2}{v_k^2} + 5\, \frac{v}{v_k} - 1 = \frac{24}{5} \cdot \frac{v^4}{v_k^4} \cdot \frac{T}{T_k}.$$

Setzen wir hier, wie üblich $\frac{v}{v_k} = \varphi$; $\frac{T}{T_k} = \vartheta$; $\frac{p}{p_k} = \pi$; und multiplizieren mit $\frac{5}{\varphi^4}$, so bekommen wir:

$$\pi\,(5\,\varphi - 1) + \frac{25}{\varphi^3} - \frac{5}{\varphi^4} + \frac{50}{\varphi} - \frac{50}{\varphi^2} = 24\,\vartheta,$$

$$\left(\pi + \frac{5}{\varphi^4}\right)(5\,\varphi - 1) = 24\,\vartheta - \frac{50}{\varphi} + \frac{50}{\varphi^2},$$

oder schliesslich:

$$\pi = \frac{24\,\vartheta}{5\varphi - 1} - \frac{50}{\varphi(5\varphi - 1)} + \frac{50}{\varphi^2(5\varphi - 1)} - \frac{5}{\varphi^4}.$$

Das ist die reduzierte Gleichung fünften Grades. Wenn wir die oben gefundenen Werte der Konstanten c und d durch den Wert der Konstante a ausdrücken, dann bekommt die Gleichung (3) die Form:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{a\,v_k}{v^2(v - b)} - \frac{a\,v_k^2}{2\,v^4},$$

und im kritischem Punkt:

$$p_k = \frac{RT_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k(v_k - b)} + \frac{a}{v_k(v_k - b)} - \frac{a}{2\,v_k^2},$$

oder:

$$p_k = \frac{RT_k}{v_k - b} - \frac{a}{2\,v_k^2}. \qquad \text{(III)}$$

Die Gleichung 6. Grades.

Die Gleichung 6. Grades lautet:

$$\left(p - \frac{e}{v^5}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} \qquad (5)$$

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^2(v - b)} - \frac{d}{v^3(v - b)} + \frac{e}{v^5}$$

oder geordnet:

$$v^6 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^5 + \frac{a}{p}v^4 - \frac{c}{p}v^3 + \frac{d}{p}v^2 - \frac{e}{p}v + \frac{eb}{p} = 0$$

In Verbindung mit der Gleichung

$$(v - v_k)^6 = 0$$

bekommen wir die Werte der Konstanten im kritischem Punkt:

$$a = 15\,v_k^2\,p_k, \qquad c = 20\,v_k^3\,p_k = \frac{4}{3}\,a\,v_k,$$

$$d = 15\,v_k^4\,p_k = a\,v_k^2 = \frac{3}{4}\,c\,v_k,$$

$$e = 6\,v_k^5\,p_k = \frac{2}{5}\,a\,v_k^3 = \frac{3}{10}\,c\,v_k^2 = \frac{2}{5}\,d\,v_k,$$

$$b\,e = v_k^6\,p_k, \qquad b = \frac{b\,e}{e} = \frac{1}{6}\,v_k,$$

$$b + \frac{R\,T_k}{p_k} = 6\,v_k, \qquad \frac{R\,T_k}{p_k} = \frac{35}{6}\,v_k,$$

$$s = \frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{35}{6} = 5{,}833.$$

Die Beziehungen zwischen den Konstanten lauten:

$$c = 8\,a\,b, \qquad 9\,c^2 = 16\,a\,d,$$
$$3\,c\,d = 10\,e\,a, \qquad 8\,d^2 = 15\,c\,e.$$

Mit diesen Werten bekommen wir die reduzierte Gleichung:

$$\pi = \frac{35\,\vartheta}{6\,\varphi - 1} - \frac{90}{\varphi\,(6\,\varphi - 1)} + \frac{120}{\varphi^2\,(6\,\varphi - 1)} - \frac{90}{\varphi^3\,(6\,\varphi - 1)} + \frac{6}{\varphi^5}.$$

Wie man sieht, gehorchen die Koeffizienten dem binomischen Lehrsatze.

Die Konstanten c, d und e durch den Wert der Konstanten a augedrückt, geben der Gleichung (5) für den kritischen Punkt die Form:

$$p_k = \frac{R\,T_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k\,(v_k - b)} + \frac{4\,a}{3\,v_k(v_k - b)} - \frac{a}{v_k\,(v_k - b)} + \frac{2\,a}{5\,v_k^2},$$

oder:

$$p_k = \frac{R\,T_k}{v_k - b} - \frac{2\,a}{3\,v_k\,(v_k - b)} + \frac{2\,a}{5\,v_k^2}.$$

Die Gleichung n-ten Grades.

In ganz derselben Weise kann auch ganz allgemein die Gleichung n-ten Grades abgeleitet werden. Die Gleichung unterscheidet sich, je nachdem n eine gerade oder eine ungerade Zahl ist.

Wenn n eine Gerade Zahl ist, dann lautet die Gleichung:

$$\left(p - \frac{r}{v^{n-1}}\right)(v - b) = R\,T - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} + \cdots - \frac{l}{v^{n-3}},$$

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^2\,(v - b)} - \frac{d}{v^3\,(v - b)} + \cdots - \frac{l}{v^{n-3}(v - b)} + \frac{r}{v^{n-1}},$$

oder nach Potenzen von v geordnet:

$$v^n - \left(b + \frac{RT}{p}\right) v^{n-1} + \frac{a}{p} v^{n-2} - \frac{c}{p} v^{n-3} + \frac{d}{p} v^{n-4} - \cdots - + \frac{l}{p} v^2 - $$
$$- \frac{r}{p} v + \frac{rb}{p} = 0.$$

Wenn n eine ungerade Zahl ist, dann lautet die Gleichung:

$$\left(p + \frac{r}{v^{n-1}}\right)(v-b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} + \cdots + \frac{l}{v^{n-3}},$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v^2(v-b)} - \frac{d}{v^3(v-b)} + \cdots + \frac{l}{v^{n-3}\,v-b} - \frac{r}{v^{n-1}},$$

oder nach Potenzenzen von v geordnet:

$$v^n - \left(b + \frac{RT}{p}\right) v^{n-1} + \frac{a}{p} v^{n-2} - \frac{c}{p} v^{n-3} + \frac{d}{p} v^{n-4} - \cdots - \frac{l}{p} v^2 +$$
$$+ \frac{r}{p} v - \frac{rb}{p} = 0.$$

Im kritischen Punkt, wenn die Beziehung

$$(v - v_k)^n = 0$$

gilt, haben die Konstanten die Werte:

$$a = \frac{n(n-1)}{2!} v_k^2 p_k = \binom{n}{2} v_k^2 p_k$$

$$c = \cdots \binom{n}{3} v_k^3 p_k = \frac{n-2}{3} a v_k,$$

$$d = \cdots \binom{n}{4} v_k^4 p_k = \frac{(n-2)(n-3)}{3 \cdot 4} a v_k^2 = \frac{n-3}{4} c v_k,$$

$$\vdots$$

$$r = n v_k^{n-1} p_k,$$

$$rb = v_k^n p_k; \quad \frac{rb}{r} = b = \frac{1}{n} v_k; \quad b + \frac{RT_k}{p_k} = n v_k,$$

$$\frac{RT_k}{p_k} = \frac{n^2-1}{n} v_k; \quad s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{n^2-1}{n}.$$

Die reduzierte Gleichung n-ten Grades lautet, wenn n eine gerade Zahl ist:

$$\pi = \frac{(n^2-1)\vartheta}{n\varphi-1} - \frac{n\binom{n}{2}}{\varphi(n\varphi-1)} + \frac{n\binom{n}{3}}{\varphi^2(n\varphi-1)} - \cdots + \frac{n}{\varphi^{n-1}},$$

wenn aber n eine ungerade Zahl ist, dann lautet die Gleichung:

$$\pi = \frac{(n^2-1)\vartheta}{n\varphi-1} - \frac{n\binom{n}{2}}{\varphi(n\varphi-1)} + \frac{n\binom{n}{3}}{\varphi^2(n\varphi-1)} - \cdots - \frac{n}{\varphi^{n-1}}.$$

Die Reihe der Zustandsgleichungen.

Diese allgemeinen Betrachtungen sind auch auf die Gleichungen ersten und 2. Grades anwendbar.

Die Gleichung ersten Grades lautet: $p = \frac{RT}{v}$. Das ist eine Gleichung ersten Grades hinsichtlich v. Beim kritischen Punkt haben wir $p_k = \frac{RT_k}{v_k}$ oder

$$R = \frac{p_k v_k}{T_k}.$$

Diser Wert, in die obige Gleichung eingesetzt, ergibt $\pi = \frac{\vartheta}{\varphi}$. Das ist die reduzierte Gleichung ersten Grades.

Die Gleichung 2. Grades lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = RT; \quad v^2 - \frac{RT}{p} v + \frac{a}{p} = 0.$$

Mit unserem Ansatze:

$$(v - v_k)^2 = 0$$

bekommen wir:

$$a = v_k^2 p_k; \qquad s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = 2,$$

$$\frac{RT_k}{p_k} = 2 v_k; \qquad R = 2\frac{p_k v_k}{T_k}.$$

Diese Werte, in die obige Gleichung zweiten Grades eingesetzt, ergeben:

$$v^2 + \frac{v_k^2 p_k}{p} = 2\frac{p_k v_k}{p} \cdot \frac{T_k}{T} \cdot v,$$

$$v + \frac{v_k^2 p_k}{p \cdot v} = 2 \frac{p_k v_k}{p} \frac{T}{T_k},$$

oder mit $\frac{p}{p_k v_k}$ multipliziert und die üblichen Werte für die reduzierten Grössen eingesetzt:

$$\pi \varphi - \frac{1}{\varphi} = 2 \vartheta,$$

$$\pi = \frac{2\vartheta}{\varphi} + \frac{1}{\varphi^2}.$$

Das ist die reduzierte Gleichung zweiten Grades.

So können wir endlich wie folgt die Reihe der Zustandsgleichungen schreiben:

1·) $pv = RT$,

2·) $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = RT$,

3·) $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$,

4·) $\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v}$,

5·) $\left(p + \frac{d}{v^4}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2}$,

6·) $\left(p - \frac{e}{v^5}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3}$,

n·) $\left(p \pm \frac{r}{v^{n-1}}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} + \cdots \pm \frac{l}{v^{n-3}}$.

Wie man sieht, haben wir eine ununterbrochene Reihe von Zustandsgleichungen. Jeder neue Parameter, jede neue individuelle Konstante in der Gleichung erhöht den Grad der Gleichung um eine Einheit.

Für den kritischen Punkt können wir eine viel einfachere Reihe der Zustandsgleichungen schreiben. Wenn wir nämlich in den Gleichungen I. II, III und IV auch den Wert der Konstante b durch den Wert des kritischen Volumens ausdrücken, dann bekommen die Gleichungen eine viel einfachere Form. Die Gleichung von van der Waals lautet dann:

$$p_k = \frac{3 R T_k}{2 v_k} - \frac{a}{v_k^2},$$

oder

$$p_k = \frac{3\,RT_k}{2\,v_k} - \frac{2\,a}{2\,v_k^2}.$$

Die Gleichung von Wohl lautet in diesem Falle:

$$p_k = \frac{4\,RT_k}{3\,v_k} - \frac{2\,a}{3\,v_k^2},$$

Die Gleichung fünften Grades lautet dann:

$$p_k = \frac{5\,RT_k}{4\,v_k} - \frac{2\,a}{4\,v_k^2},$$

und die Gleichung sechsten Grades:

$$p_k = \frac{6\,RT_k}{5\,v_k} - \frac{2\,a}{5\,v_k^2}.$$

Die Gleichung n-ten Grades lautet endlich:

$$p_k = \frac{n\,RT_k}{(n-1)\,v_k} - \frac{2\,a}{(n-1)\,v_k^2}.$$

Wenn n sehr gross wird, dann ist n ungefähr gleich $n-1$ und das erste Glied der Gleichung nähert sich also immer mehr dem Wert, wie ihn die ideale Zustandsgleichung $p_k = \frac{R\,T_k}{v_k}$ liefert. Das zweite Glied der Gleichung wird dagegen mit wachsendem n immer grösser, weil der Wert von a schneller mit wachsendem n zunimmt als n selbst. Das ist auch bei allen anderen Konstanten ausser bei b der Fall: alle Konstanten werden mit wachsendem n grösser ausgenommen die Konstante b, die mit zunehmendem n abnimmt.

II.

Die Zustandsgleichung vierten Grades, die Gleichung von Wohl ist nach dem oben erörterten die durch einen Parameter erweiterte Gleichung von van der Waals. Dieser neue, vierte Parameter, die Konstante c in der Gleichung von Wohl, trägt von den abstossenden Kräften, die mit der Rotation der Moleküle zusammenhängen, Rechnung [3])

[3]) Wohl, loc. cit. S. 211.

Die Gleichung von W o h l ist die Gleichung für normale, nichtassoziierte Flüssigkeiten, bei denen der experimentell bestimmte Wert von $s = \frac{R T_k}{p_k v_k}$ ungefähr denselben Wert hat, wie ihn die Gleichung von W o h l liefert. nämlich 3,75.

Oben wurde gezeigt, wie man formell durch eine ganz analoge Erweiterung der Gleichung von W o h l zu der Gleichung fünften Grades übergehen kann. Der Wert s des kritischen Faktors in dieser Gleichung ist 4,8. Ungefähr denselben Wert des kritischen Faktors zeigen die assoziierten Flüssigkeiten. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Werte von s einiger assoziierter Stoffe zusammengestellt. (L a n d o l t - B e r n s t e i n, Tabellen, 5. Auflage).

T a b e l l e.

Acetonitril	5,44
Äthylalkohol	4,115
Chlorwasserstoff	5,19
Essigsäure	4,991
Methylalkohol	4,559
Wasser	4,458

Bei dem Versuch, die Gleichung fünften Grades als eine Zustandsgleichung für assoziierte Stoffe anzusprechen, stösst man auf so grosse Schwierigkeiten, dass wir diesen Versuch als theoretisch ungenügend motiviert betrachten müssen. Ja, es ist geradezu zweifelhaft, ob man den Gliedern dieser Gleichung überhaupt eine theoretisch einwandfreie Deutung geben kann.

Wenn man nämlich eine Zustandsgleichung für assoziierte Stoffe aufstellen will, so muss man die Gleichung für normale Stoffe durch den neuen, fünften Parameter erweitern, der der Assoziation der Moleküle Rechnung trägt. Als dieser fünfte Parameter kann die Konstante d in der Gleichnung fünften Grades betrachtet werden:

$$\left(p + \frac{d}{v^4}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} \cdot$$

Wie man sieht, stellt diese Konstante d mit v^4 dividiert das Assoziationsglied dar. Dieses Assoziationsglied muss dem äusseren Drucke hinzugefügt werden. Es ist ja klar, dass die Wirkung der Assoziation einer druckverkleinernden oder volumenvergrössernden Wirkung gleichkommt. Durch die Assoziation wird nämlich die Zahl der Moleküle in der Volumenein-

heit verkleinert, und dadurch wird auch der Druck verkleinert, als ob das Volumen entsprechend vergrössert worden wäre. Es versteht sich von selbst, dass das Assoziationsglied temperaturabhängig ist. Selbstverständlich ist weiter, dass für diese Zustandsgleichung 5. Grades in noch viel höherem Masse die Einwendungen gelten, welche W e g s c h e i d e r[4]) gegen die Zustandsgleichung von W o h l erhoben hat. Eine änliche Untersuchung auf die Gleichung 5. Grades angewandt, hätte labile Zustände längst verschiedener Isothermen entdeckt.

Die Bedingung weiter, dass im kritischen Punkt alle Wurzeln der höheren Gleichungen zusammenfallen, führt notwendig zu einer Beziehung zwischen den Konstanten. Zwar muss zugestanden werden, dass nur eine solche Beziehung zwischen den Konstanten eine Anwendung der Gleichungen höheren Grades auf das Gesetz der korrespondierenden Zustände ermöglicht. Andererseits aber erscheint es fast ausgeschlossen, dass theoretisch eine so einfache Beziehung zwischen den verschiedenen Gliedern der Gleichungen besteht. Nach der Gleichung 5. Grades müssten einfache Beziehungen zwischen dem Anziehungsgliede $\frac{a}{v(v-b)}$, dem Abstossungsgliede $\frac{c}{v^2(v-b)}$ und dem Assoziationsgliede $\frac{d}{v^4}$ bestehen. Eine theoretische Erklärung dieser einfachen Beziehungen wird man recht schwer geben können. Ebenso schwer wird man eine theoretische Erklärung der Form des Assoziationsgliedes $\frac{d}{v^4}$ finden. Sie ist nämlich primär durch das Gesetz der Binomialkoeffizienten gegeben. Dass in diesem Gesetze ein Naturgesetz steckt, ist mindenstens sehr unwahrscheinlich.

Zusammenfassung

1. Es wurde eine ununterbrochene Reihe von Zustandsgleichungen entwickelt und die allgemeine Form für die Zustandsgleichung n-ten Grades in v mit n Konstanten gegeben.

2. Es zeigte sich weiter, dass bei Gleichungen, bei denen der Grad höher als drei ist, notwendig eine Beziehung zwischen den Konstanten besteht, so dass sich n Konstanten einer Gleichung durch nur drei Konstanten darstellen lassen. Darum entspricht auch eine Gleichung n-ten Grades dem Gesetze der korespondierenden Zustände, und darum lässt sich auch eine Gleichung n-ten Grades in reduzierter Form schreiben. aus welcher alle individuellen Konstanten verschwunden sind.

---

[4]) W e g s c h e i d e r, Zeitsch. f. physik. Chem. *99*, 361, 1921.

3. Es wurde gezeigt, wie eine Zustandsgleichung 5. Grades als eine Zustandsgleichung für assoziierte Stoffe betrachtet werden kann. Die Einwendungen, die sich gegen eine solche Gleichung erheben müssen, werden diskutiert und gleichzeitig wird auf Schwierigkeiten hingewiesen, welchen man bei dem Versuch einer theoretischen Deutung der Glieder dieser Gleichung begegnet.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Zagreb, Jugoslavien

Eingegangen am 30. Oktober 1934.

S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew.

Die thermodynamischen Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der vereinfachten Jacyna'schen Zustandsgleichung *(He, Ne, H_2).*

Własności termodynamiczne gazów realnych na podstawie uproszczonego równania stanu Jacyny.

Streszczenie.

Termodynamiczne równanie stanu zaproponowane przez W. Jacynę[1]) daje się przedstawić w postaci uproszczonej

$$vp = R\Psi + pf(t), \tag{1}$$

gdzie

$$R = 211{,}82,\ f(t) = 0{,}002964 - 0{,}000001085\,t \qquad \text{(dla helu)}$$
$$-50^\circ C \leqq t \leqq 500^\circ C;\ 0 \leqq p \leqq 100 \text{ atm}$$

$$R = 42{,}002,\ f(t) = 0{,}000589 + 0{,}000216\,\frac{t}{\Psi} \qquad \text{(dla neonu)}$$
$$0^\circ C \leqq t \leqq 300^\circ C;\ 0 \leqq p \leqq 100 \text{ atm}$$

oraz

$$R = 420{,}54,\ f(t) = 0{,}00783 + 0{,}000345\,\frac{t-183}{\Psi-183} \qquad \text{(dla wodoru)}$$
$$0^\circ C \leqq t \leqq 200^\circ C;\ 0 \leqq p \leqq 100 \text{ atm}$$

Zapomocą równania (1) otrzymujemy efekt Joule-Thomsona

$$\mu_J = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J = \frac{A}{c_p}\left\{\Psi\,\frac{df(t)}{d\Psi} - f(t)\right\} \tag{2}$$

oraz efekt Joule'a

$$\mu_U = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_U = \frac{\mu_J c_p + A f(t)}{c_p - AR - Ap \dfrac{df}{d\Psi}}, \tag{3}$$

różnicę ciepła właściwego

$$c_p - c_v = AR \left(1 + \frac{p}{R} \frac{df}{d\Psi}\right)^2 \tag{4}$$

oraz spółczynniki

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{R}{v_0 p}\left(1 + \frac{p}{R}\frac{df}{d\Psi}\right) = \frac{1}{\Psi_0} \cdot \frac{1 + \dfrac{p}{R}\dfrac{df}{d\Psi}}{1 + \dfrac{P}{R\Psi_0} f(0)} \tag{5}$$

i

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{p}{p_0 \Psi}\left(1 + \frac{p}{R}\frac{df}{d\Psi}\right), \tag{6}$$

gdzie v oznacza objętość, p ciśnienie, t temperaturę empiryczną, $\Psi = 273{,}22 + t$ temperaturę bezwzględną, $A = \frac{1}{427}$ równoważnik cieplny pracy mechanicznej oraz c_p i c_v ciepło właściwe przy stałem ciśnieniu i stałej objętości. Obliczenia dokonane zapomocą wzorów (2) — (6) są zilustrowane w tablicach I — VI oraz w diagramach Fig. 1 — Fig. 5, na podstawie których wynika, że efekt Joule-Thomsona μ_J posiada wartość ujemną dla wszystkich trzech gazów; efekt Gay-Lussac-Joule'a ma wartość ujemną tylko dla *helu*, natomiast dla *neonu* oraz *wodoru* w wyznaczonych obszarach stanu jest wciąż dodatni.

Leningrad, listopad 1934

Rękopis otrzymany dn. 27 listopada 1934.

Zusammenfassung. Es werden auf Grund der vereinfachten speziellen Form der Jacyna'schen Zustandsgleichung einige thermodynamischen Eigenschaften (Joule-Thomson-Effekt, Joule-Effekt, spezifische Wärme, Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten) im Gebiet vom — 50° C bis 500° C und 0 bis 100 kg/cm² für Helium, Neon und Wasserstoff berechnet und tabellarisch bzw. graphisch zusammengestellt.

Mann kann aus der allgemeinen Form der Jacynaschen Zustandsgleichung [1]) für reelle Gase

$$vp = R\Psi + pf(t)\,(1 - e^{\eta}), \quad \text{wobei} \quad \eta = \eta\,(t.p) \quad \text{ist,} \tag{1}$$

die folgende vereinfachte Zustandsgleichung

$$vp = R\Psi + p\,(a_0 + a\,t) \qquad \text{für Helium} \tag{2}$$

mit $a_0 = 0{,}002964 \ \mathrm{m^3/kg}$, $a = -0{,}000001085 \ \frac{\mathrm{m^3}}{{}^0\mathrm{C}} \Big/ \mathrm{kg}$

und $R = 211{,}82 \ \frac{\mathrm{m\,kg}}{{}^0 C} \Big/ \mathrm{kg}$ $(-50^0 < t < 500^0\,C, \quad 0 < p < 10^6 \ \mathrm{kg/m^2})$,

$$vp = R\Psi + p\left(a_0 + a\,\frac{t}{\Psi}\right) \qquad \text{für Neon} \tag{3}$$

mit $a_0 = 0{,}000589 \ \mathrm{m^3/kg}$, $a = 0{,}000216 \ \mathrm{m^3\ kg}$

und $R = 42{,}002 \ \frac{\mathrm{m\,kg}}{{}^0 C} \Big/ \mathrm{kg}$ $(0^0 \leqslant t \leqslant 300^0\,C, \quad 0 \leqslant p \leqslant 10^6 \ \mathrm{kg/m^2})$,

und $$vp = R\Psi + p\left(a_0 + a\,\frac{t - 183}{\Psi - 183}\right) \qquad \text{für Wasserstoff} \tag{4}$$

mit $a_0 = 0.00783 \ \mathrm{m^3/kg}$, $a = 0{,}000345 \ \mathrm{m^3/kg}$

und $R = 420{,}54 \ \frac{\mathrm{m\,kg}}{{}^0 C} \Big/ \mathrm{kg}$ $(0^0 \leqslant t \leqslant 200^0\,C, \quad 0 \leqslant p \leqslant 10^6 \ \mathrm{kg/m^2})$

erhalten, wobei das spezifische Volumen v in $\mathrm{m^3/kg}$, der Druck p in $\mathrm{kg/m^2}$ und die absolute Temperatur Ψ (Kelvinskale) von dem Nullpunkt $t_0 = -273{,}22^0\,C$ [2]) gemessen werden.

Einfachheitshalber setzen wir für diese drei Fälle

$$v = \frac{R\Psi}{p} + f(t)$$

---

[1]) Witold Jacyna, Zs. f. Phys., *91*, 349, 1934. Vgl. Comptes Rendus d. l'Acad. d. Pol., *4*, sc. m., October, 1934 (Nr. 8), Vgl. auch Acta Phys. Polonica, *III*, 15, 1934.

[2]) Witold Jacyna, Acta Phys. Polonica, *II*, 419, 1934.

und erhalten für den Joule-Thomson-Effekt

$$\mu_J = \left(\frac{\partial t}{\delta p}\right)_J = \frac{A}{c_p}\left[\Psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v\right] = \frac{A}{c_p}\left(\Psi\frac{df}{d\Psi} - f\right) \tag{5}$$

und weiter für den Joule-Effekt [1])

$$\mu_U = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U = \mu_J + \frac{A}{c_p}\left[\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right]_U \tag{6}$$

oder wegen:

$$\left[\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right]_U = \left[\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right]_\Psi + \mu_U\left[\frac{\partial(vp)}{\partial\Psi}\right]_p,$$

erhält man aus (6)

$$\mu_U = \frac{\mu_J c_p + Af(t)}{c_p - AR - Ap\frac{df}{d\Psi}}, \tag{7}$$

wobei stets $A = \frac{1}{427}\,\frac{\text{k cal}}{\text{m.kg}}$ der mechanische Wärmeäquivalent, c_p die spezifische Wärme beim konstanten Druck und für die absolute Temperatur (Kelvinskale) $\Psi = \Psi(t)$ wie üblich einfache Abhängigkeit mit $\frac{d\Psi}{dt} = 1$ angenommen ist.

Ferner haben wir auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik noch folgende allgemeine Ausdrücke bzw. für c_p, $c_p - c_v$, α und β:

$$c_p = c_{p_0} - A\int\Psi\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p dp = c_{p_0} - A\int\Psi\frac{d^2 f}{dt^2}\,dp, \tag{8}$$

$$c_p - c_v = A\Psi\frac{R}{p}\left[1 + \frac{p}{R}\cdot\frac{df}{d\Psi}\right]\frac{R\left(v - f + \Psi\frac{df}{d\Psi}\right)}{(v-f)^2} = AR\left[1 + \frac{p}{R}\cdot\frac{df}{d\Psi}\right]^2, \tag{9}$$

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{R}{v_0 p}\left(1 + \frac{p}{R}\cdot\frac{df}{d\Psi}\right),$$

---

[1]) Vgl. z. B. J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. *64*, 296, 1930.

oder wegen
$$v_0 = \frac{R\Psi_0}{p} + f(0):$$

$$\alpha = \frac{R + p\,\frac{df}{d\Psi}}{R\Psi_0 + pf(0)} = \frac{1}{\Psi_0} \cdot \frac{1 + \frac{p}{R} \cdot \frac{df}{dt}}{1 + \frac{p}{R\Psi_0} f(0)} \tag{10}$$

und

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{p}{p_0\Psi}\left(1 + \frac{p}{R} \cdot \frac{df}{d\Psi}\right), \tag{11}$$

wobei

$$p_0 = \frac{R\Psi_0}{v - f(0)}$$

ist.

Auf Grund dieser schematischen Ausdrücke erhalten wir für *Helium* mit Rücksicht auf (2)

$$\mu_J = -\frac{Aa_0}{c_p}\left(1 - \frac{a}{a_0}\Psi_0\right) = -0{,}0610_5\,, \tag{12}$$

$$\mu_U = -\frac{\Psi}{p}\,\frac{1}{1 - \frac{c_p - AR}{Aap}}, \tag{13}$$

$$c_p = c_{p_0} = 1{,}251 \text{ (nach K. Scheel u. W. Heuse)}^{1)} \tag{14}$$

$$c_p - c_v = AR\left(1 + \frac{ap}{R}\right)^2, \tag{15}$$

$$\alpha = \alpha_m = \frac{R + ap}{R\Psi_0 + a_0 p} = \frac{1}{\Psi_0}\left(1 - \frac{a_1}{\frac{R}{p} + \frac{a_0}{\Psi_0}}\right), \tag{16}$$

wobei $a_1 = \frac{a_0}{\Psi_0} - a$ bezeichnet, und endlich

$$\beta = \frac{p}{p_0\Psi}\left(1 + \frac{ap}{R}\right) = \frac{1}{\Psi_0}\left(1 + \frac{apt}{R\Psi}\right) \cdot \left(1 + \frac{ap}{R}\right) \tag{17}$$

im Zustandsgebiet von $-50^0\,C$ bis $500^0\,C$ und 0 bis 100 kg/cm².

---

[1] Karl Scheel und W. Heuse. Ann. d. Phys. *40*, 473. 1913.

Man erhält ferner für *Neon* aus (5), (7), (8), (9), (10) und (11) mit Rücksicht auf (3),

$$\mu_J = -\frac{A a_0}{c_p}\left(1 - \frac{a}{a_0}\cdot\frac{\Psi_0 - t}{\Psi}\right), \tag{18}$$

$$\mu_U = \frac{\Psi}{p}\cdot\frac{1}{\dfrac{c_p - AR}{A a p \Psi_0}\Psi^2 - 1}; \quad (19) \qquad c_p = c_{p_0} + \frac{2 A a p \Psi_0}{\Psi^2}, \tag{20}$$

$$c_p - c_v = AR\left(1 + \frac{a p \Psi_0}{R\Psi^2}\right)^2, \tag{21}$$

$$\alpha = \frac{R + \dfrac{a p \Psi_0}{\Psi^2}}{R\Psi_0 + a_0 p} = \frac{1}{\Psi_0}\left[1 - \frac{p\left(\dfrac{a_0}{\Psi_0^2} - \dfrac{a}{\Psi^2}\right)}{\dfrac{R}{\Psi_0} + \dfrac{a_0 p}{\Psi_0^2}}\right]. \tag{22}$$

und

$$\beta = \frac{1}{\Psi_0}\left(1 + \frac{a p t}{R\Psi^2}\right)\left(1 + \frac{a p \Psi_0}{R\Psi^2}\right). \tag{22'}$$

Endlich erhalten wir für *Wasserstoff* mit Rücksicht auf (4) ähnlicherweise:

$$\mu_J = -\frac{A a_0}{c_p}\left[1 - \frac{a}{a_0}\cdot\frac{\Psi\Psi_0 - (\Psi - \tau)(t - \tau)}{(\Psi - \tau)^2}\right], \tag{23}$$

$$\mu_U = \frac{\Psi}{p}\cdot\frac{1}{\dfrac{c_p - AR}{A a p \Psi_0}(\Psi - \tau)^2 - 1}, \tag{24}$$

$$c_p = c_{p_0} + \frac{2 A a \Psi_0 p \Psi}{(\Psi - \tau)^3}, \tag{25}$$

$$c_p - c_v = AR\left[1 + \frac{a p \Psi_0}{R(\Psi - \tau)^2}\right]^2, \tag{26}$$

wobei

$$\tau = 183^\circ C.$$

Ferner:

$$\alpha = \frac{1}{\Psi_0}\left[1 - \frac{a_0 + a\dfrac{\tau}{\Psi_0 - \tau} - a\dfrac{\Psi_0^2}{(\Psi - \tau)^2}}{a_0 + a\dfrac{\tau}{\Psi_0 - \tau} + R\dfrac{\Psi_0}{p}}\right], \tag{27}$$

und schliesslich

$$\beta = \frac{p}{p_0 \Psi}\left[1 + \frac{a p \Psi_0}{R(\Psi - \tau)^2}\right] = \frac{1}{\Psi_0}\left[1 + \frac{a \Psi_0 p t}{R \Psi (\Psi_0 - \tau)(\Psi - \tau)}\right] \cdot \left[1 + \frac{a \Psi_0 p}{R(\Psi - \tau)^2}\right], \quad (28)$$

wobei der Druck p_0 stets mit Hilfe der Beziehung

$$p_0 = \frac{R \Psi_0}{v - f(0)}$$

bestimmt ist.

Tabelle I.

Der Joule-Thomson-Effekt μ_J in Abhängigkeit von der Temperatur für *He*, *Ne* und H_2. Berechnet (Zeile *) auf Grund der Gleichungen (12), (18) und (23)); beobachtet (Zeile **) nach J. R. Roebuck und H. Osterberg *(He)* und J. P. Joule und W. Thomson (H_2).

			t °C			
			— 50	0	150	300
He	μ_J °C/Atm	ber *)	— 0,061	— 0,061	— 0,061	— 0,061
		exp **)	— 0,057	— 0,058	— $0{,}060_5$	— 0,056
			t °C			
			0	100	200	300
Ne	μ_J °C/Atm	ber *)	— 0,034	— $0{,}045_5$	— $0{,}051_5$	— $0{,}055_5$
		exp **)	—	—	—	—
			t °C			
			0	50	100	200
H_2	μ_J °C/Atm	ber *)	— 0,027	— 0,041	— 0,046	— $0{,}050_5$
		exp **)	— 0,033	— 0,040	— 0,043	—

Die spezifische Wärme c_{p_0} für Neon und Wasserstoff bei $p = 0$ ist mit Hilfe der klassischen Beziehung

$$c_{p_0} = \frac{A R}{2 m} (s + 2) \quad (29)$$

berechnet [1]), wobei m das Molekulargewicht und s die Zahl der Freiheitsgrade bezeichnet.

Die Rechnungsresultate sind teilweise in den Tabellen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bzw. in den Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 dargestellt.

Fig. 1.

Der Joule-Thomson-Effekt μ_J bei Helium, Neon und Wasserstoff.

Tabelle II.

Der Joule-Effekt μ_U in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur für *He*, *Ne* und H_2 auf Grund der Gleichungen (13), (19) und (24).

		$t\,^0C$			
He		— 50	0	300	500
	1 Atm	— 0,0075	— 0,0092	— 0,0193	— 0.0272_5
	100 Atm	— 0,0075	— 0.0091_5	— 0,0192	— 0,0259
		$t\,^0C$			
Ne		0	100	200	300
	1 Atm	0,033	0,024	0,019	0,016
	100 Atm	$0{,}032_5$	0,024	0,019	0,016
		$t\,^0C$			
H_2		0	50	100	200
	1 Atm	0,0307	0,0150	0,0094	0,0051
	100 Atm	0,0291	0,0148	$0{,}0093_5$	0,0051

[1]) Im allgemeinen ist aber die Integrationsfunktion c_{p_0} in der Gleichung (8) keine Konstante, sondern eine *Temperatur*funktion $c(t)$. Letztere ist auch vom Grenzwert $(c_p)_{p=0}$ überhaupt verschieden; vgl. darüber W. Jacyna, ZS. f. Phys., 92, 661. 1935, u. a.

Tabelle III.

Die spezifische Wärme beim konstanten Druck für *He*, *Ne* und H_2 in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Zeile (*) berechnet gemäss den Gleichungen (14), (20) und (25); Zeile (**) beobachtet von K. Scheel und W. Heuse u. a.

			$t\,^0C$			
			0	50	100	200
He	C_p $\frac{\text{k cal}}{^0C}$	ber (*)	1,251	1,251	1,251	1,251
		exp (**)	$(C_p)_{t=18^0C} =$ $= 1{,}251$	—	—	—
			$t\,^0C$			
			0	100	200	300
Ne	1 Atm	ber (*)	0,252	0,252	0,252	0,252
	100 Atm	ber (*)	0,256	0,254	$0{,}253_5$	0,253
			$t\,^0C$			
			0	50	100	200
H_2	1 Atm	ber (*)	3,40	3,40	3,40	3,40
		exp (**)	3,40	3,40	3,40	3,40
	100 Atm	ber (*)	3,56	3,45	$3{,}42_5$	3,41
		exp (**)	—	—	—	—

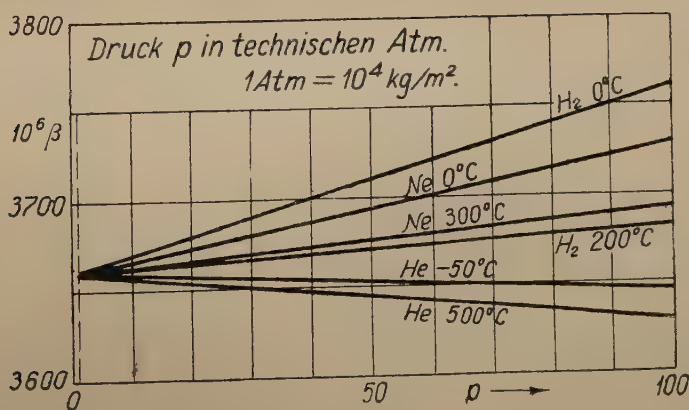


Fig. 2.

Der Spannungskoeffizient β für Helium, Neon und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. („β — Isothermen").

Tabelle IV.

Die Differenz der spezifischen Wärmen $C_p - C_v$ und das Verhältnis $k = \frac{C_p}{C_v}$ in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Zeile (*) berechnet gemäss den Gleichungen (15), (21) und (26); Zeile (**) beobachtet von K. Scheel und a.

He	$P \frac{kg}{cm^2}$		1	10	50	100
	$(C_p - C_v)$ $\frac{k\,cal}{^0C}$		0,496	0,495	0,493	0,491
	$k = \frac{C_p}{C_v}$	ber (*)	1,657	1,656	1,652	1,646
		exp (**)	$k_{18^\circ C} = 1{,}659$	—	—	—
Ne			$t\ ^0C$			
			0	100	200	300
	$C_p - C_v$	1 Atm	$0{,}098_5$	$0{,}098_5$	$0{,}098_5$	$0{,}098_5$
		100 Atm	0,102	$0{,}100_5$	$0{,}099_5$	0,099
	$k = \frac{C_p}{C_v}$	ber (*)	$k_{1\,Atm} = 1{,}64$	$k_{1\,Atm} = 1{,}64$	$k_{1\,Atm} = 1.64$	$k_{1\,Atm} = 1{,}64$
		ber (*)	$k_{100\,Atm} = 1{,}66$	$k_{100\,Atm} = 1{,}65_5$	$k_{100\,Atm} = 1{,}65$	$k_{100\,Atm} = 1{,}64_5$
		exp (**)	1,64	—	—	—
H_2			$t\ ^0C$			
			0	50	100	200
	$C_p - C_v$ 1 Atm	ber (*)	0,985	0,985	0,985	0,985
	$C_p - C_v$ 100 Atm	ber (*)	1,040	1,007	0,997	0,990

Tabelle V.

Die wahren Spannungskoeffizienten $10^6\,\beta$, $\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ für *He*, *Ne* und H_2 gemäss den Gleichungen (17), (22′) und (28) in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur (Zeile (*)). Die beobachteten mittleren Spannungskoeffizienten $\beta m = \frac{p - p_0}{p_0\,t}$ ($^0C^{-1}$) nach L. Holborn und J. Otto u. a. Zeile (**). Dazu vgl. z. B. the Int. Critical Tables *3*, 3, 1928.

			$t\,^0C$			
			— 50	0	300	500
He	1 Atm	ber (*)	3660	3660	3660	3660
		exp (**)	—	$\beta = 3661$ $0 - 50^0\,C$	$\beta = 3660$ $0 - 300^0\,C$	$\beta = 3660$ $0 - 400^0\,C$
	100 Atm	ber (*)	3646	3641	3632	3629
		exp (**)	—	$\beta = 3645$ $0 - 50^0\,C$	—	—
			$t\,^0C$			
			0	100	200	300
Ne	1 Atm	ber (*)	3661	3661	3661	3661
	100 Atm	ber (*)	3729	3711	3700	3693
			$t\,^0C$			
			0	50	100	200
H_2	1 Atm	ber (*)	3661	$3660,_5$	$3660,_5$	$3660,_5$
		exp (**)	—	$\beta = 3663$ $0 - 50^0\,C$	$\beta = 3663$ $0 - 100^0\,C$	$\beta = 3661$ $0 - 200^0\,C$
	100 Atm	ber (*)	3761	3712	3696	3683

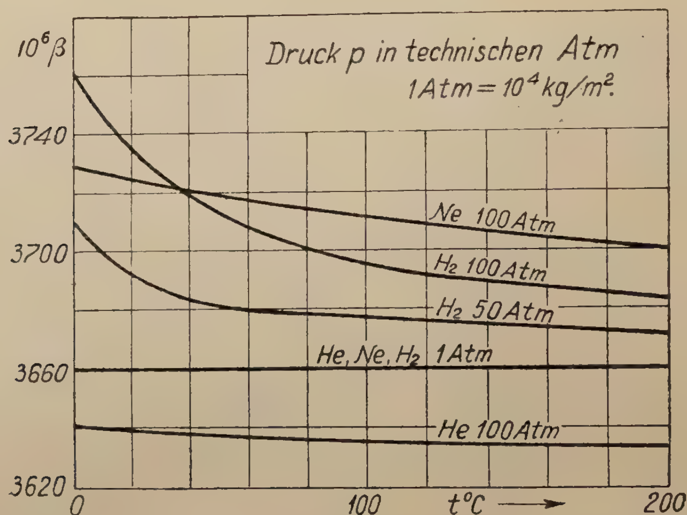


Fig. 3.

Die „β — Isobaren" für Helium, Neon und Wasserstoff.

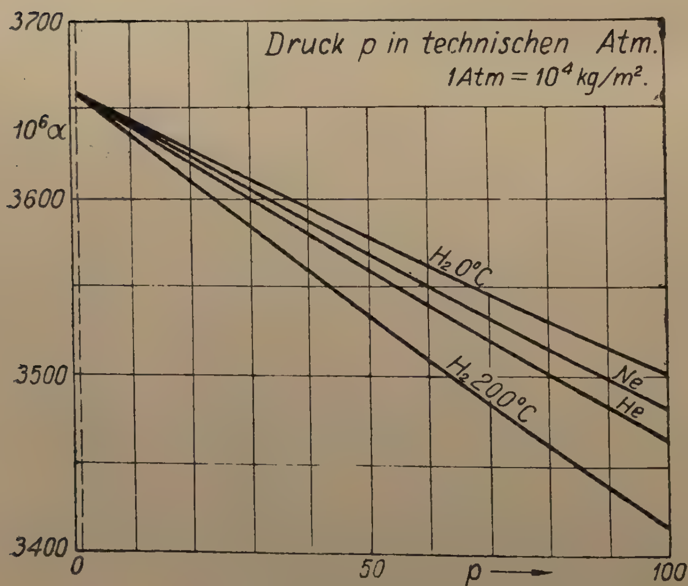


Fig. 4.

Der Ausdehnungskoeffizient α für Helium, Neon und Wasserstoff. (Abhängigkeit vom Druck).

Tabelle VI.

Die wahren (Zeile (*)) und mittleren (Zeile (**)) Ausdehnungskoeffizienten 10^6 α in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur für *He*, *Ne* und H_2. Berechnet gemäss den Gleichungen (16), (22) und (27); beobachtet nach L. Holborn und J. Otto u. a. (Vgl. z. B. the Int. Critical Tables *3*, 3, 1928).

He	$p \frac{kg}{cm^2}$		1	10	50	100
	ber (*)		3658	3640	3560	3464
	exp (**)	-50°— 0° *C*	3658,5	3641	—	3460
		0°—400° *C*	3658	3639	—	3463
Ne	(α) ber (*)		3658	3641	3568,5	3481,5
	(α_m) exp (**)		3658,5	3644	3584	3513
H_2			*t* °*C*			
			0	50	100	200
	1 Atm	ber (*)	3658,5	3658	3657,5	3657,5
		exp (**)	—	3658	3658	3658
	100 Atm	ber (*)	3501	3446	3428	3416
		exp (**)	—	$\alpha = 3507$ 0° — 50° *C*	$\alpha = 3494$ 0° — 100° *C*	$\alpha = 3472$ 0° — 200° *C*

Zusammenfassung.

1) Der Joule-Thomson-Effekt μ_J für *He* erscheint als eine *konstante Grösse* etwa — 0,061 °*C*/Atm. (techn.).

Bei *Ne* und H_2 ist nur eine Abhängigkeit von der Temperatur beibehalten (Tabelle I und Fig. 1).

2) Der Joule-Effekt μ_U zeigt eine merkliche Veränderlichkeit mit dem Druck bzw. der Temperatur und zwar für *He* ist μ_U stets *negativ* (Tabelle II).

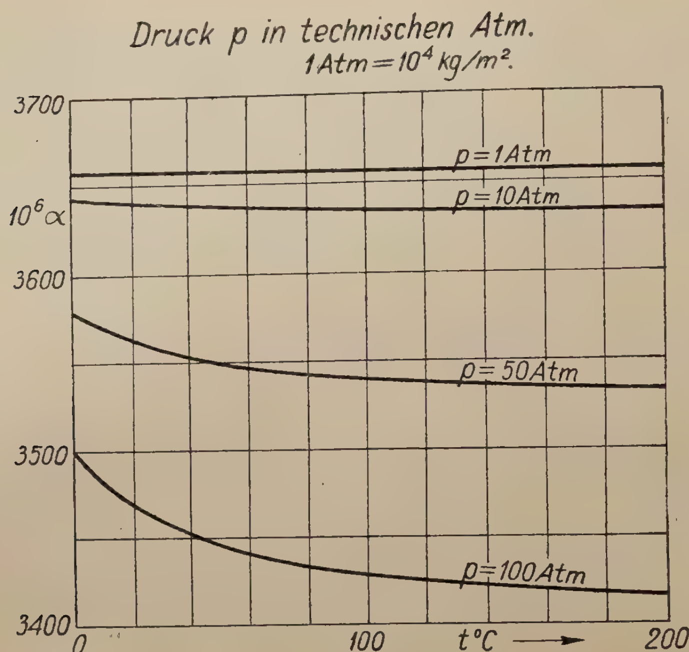


Fig. 5.
Der Ausdehnungskoeffizient α für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

3) Bei der Berechnung der spezifischen Wärmen (Tabelle III und IV) sind die folgenden Daten angenommen

$$S_{Ne} = 3 \quad \text{und} \quad S_{H_2} = 5$$

und annähernd [1])

$$m_{He} = 4{,}002, \quad m_{Ne} = 20{,}18 \quad \text{und} \quad m_{H_2} = 2{,}016.$$

4) Die berechneten α- bzw. β-Werte sind die *wahren* (augenblicklichen) Werte von Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizienten, welche mit den beobachteten zwischen $0^0\,C$ und $t\,^0C$ gemessenen m i t t l e r e n α_m bzw. β_m -Daten mittels der Beziehung

$$\alpha = \alpha_m + t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p \quad \text{bzw.} \quad \beta = \beta_m + t\left(\frac{\partial \beta_m}{\partial t}\right)_v$$

verbunden sind (Fig. 2, 3, 4 und 5; Tabelle V und VI).

---

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, 1934.

Schliesslich stimmen die berechneten Werte mit den experimentellen gut, aber nicht vollständig überein, weil die so weit gehende Vereinfachung der Zustandsgleichung im allgemeinen eine merkliche Veränderung der Differentialkoeffizienten verursacht.

Herrn Professor Dr. Witold Jacyna sprechen wir für seine wertvolle Anregung und Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aus.

Leningrad, November 1934.

Eingegangen am 27. November 1934.

A. Piekara.

Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques I.

Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych I.

Streszczenie.

§ 1. A. Wpływ pola magnetycznego na stałą dielektryczną cieczy, który ujawniliśmy, wraz z M. Schérerem, przy pomocy wielkiego elektromagnesu w Bellevue [1]) [2]), okazał się nadspodziewanie duży (por. tabelę w tekście francuskim). Teoretyczne opracowanie tego zjawiska, o ile mi wiadomo, istnieje tylko dla gazów paramagnetycznych (Van Vleck [5])). Celem niniejszej pracy jest obliczenie tego wpływu dla gazów diamagnetycznych i — z pewnemi zastrzeżeniami — dla cieczy.

B. Do obliczeń tych potrzebne było pewne założenie (uczynione już dawniej przez Pockelsa [7]) w jego teorji), dotyczące energji cząsteczki, znajdującej się jednocześnie w polu elektrycznem i magnetycznem (p. równ. (3)). Doświadczenia M. Schérera i moje [6]) nad dwójłomnością cieczy w polach jednoczesnych elektrycznem i magnetycznem ujawniły brak wszelkiego wpływu pola magnetycznego na zjawisko Kerra. Tym sposobem potwierdzają teorję Pockelsa, a z nią — dopuszczalność jego założenia.

§ 2. A. Rachunek, oparty na założeniach teorji Langevina-Borna-Debye'a i na założeniu Pockelsa, prowadzi do wzoru (15).

---

[1]) P. odnośniki w tekście francuskim.

B. Znaleziono związek pomiędzy wpływem pola magnetycznego na stałą dielektryczną $\Delta\varepsilon_m$, a stałą Cottona-Moutona C, który wyraża równanie (25). Porównanie wartości $\Delta\varepsilon_m$, danych przez teorję i doświadczenie, prowadzi do przypuszczenia, że na wpływ pola magnetycznego na stałą dielektryczną cieczy składają się dwa zjawiska: zjawisko t. zw. nasycenia, które opisuje wzór (15), oraz inne zjawisko, przeważające, którego pochodzenie jest narazie nieznane.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 12 marca 1935.

---

§ 1. Rappel de deux faits expérimentaux.

A. Action du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides purs. Nous avons trouvé ce phénoméne en commun avec M. Schérer [1]) l'année passée au Laboratoire du Grand Electro-aimant à Bellevue [2]).

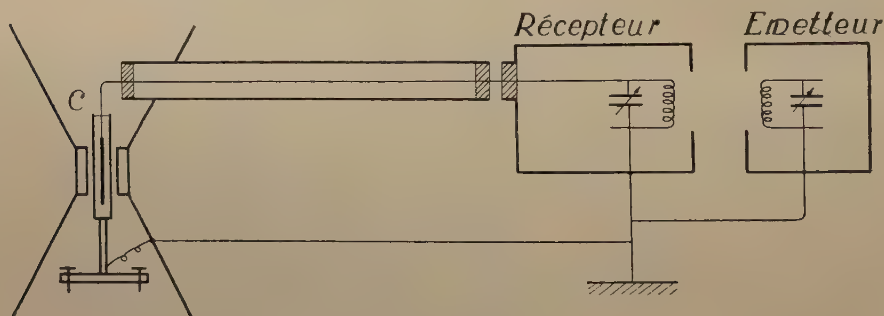


Fig. 1.

Nos expériences ont été effectuées dans un champ de 51000 gauss avec un condensateur de capacité de 64 u. e. s. contenant le liquide étudié (fig. 1). Les changements de la constante diélectrique étaient mesurés à l'aide

---

[1]) A. Piekara et M. Schérer, C. R. *199*, 840, 1934.

[2]) Il faut distinguer ce phénomène de celui qui a été trouvé dans certains cristaux liquides par M. Jeżewski à Cracovie (Journ. de Phys. *5*, 59. 1924). Dans ce phénomène ce ne sont pas les molécules simples, mais leurs agrégats cristallins, qui s'orientent sous l'influence du champ magnétique.

d'une méthode des résonances [3]) ($\lambda = 600$ m). Outre les différentes précautions que nous avons prises pour éviter les erreurs, nous avons verifié que pendant les mesures la température du liquide était constante à 0,02° près. Avec tous les liquides examinés nous avons obtenu un accroissement $\Delta \varepsilon$ de la constante diélectrique, les champs magnétique et électrique étant parallèles. Pour les liquides non polaires comme: hexane, cyclohexane, benzène, tetrachlorure de carbone, sulfure de carbone et aussi pour le toluène, dont le moment électrique est très petit ($\mu = 0{,}4\,D$) on obtient les accroissements relatifs $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon - 1}$, qui diffèrent peu de $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, tandis que pour le nitrobenzène ($\mu = 3{,}96\,D$) $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon - 1} = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$. En utilisant pour les mesures le toluène nous avons montré, que cet effet décroît très rapidement avec l'intensité du champ magnétique, comme le montrent les nombres suivants:

H (gauss)	$\Delta \varepsilon \cdot 10^5$
51000	189
35500	41
24800	6

On voit que cet effet, que nous avons pu facilement mesurer dans les champs élevés, ne pouvait pas être mis en évidence par les auteurs [4]), qui ont utilisé des champs inférieurs à 25000 gauss.

La célèbre hypothèse de l'orientation moléculaire, provenante de plusieurs auteurs, surtout de Cotton et de Langevin (qui lui a donné une forme mathématique), permet de prévoir, que la constante diélectrique des corps doit changer en présence d'un champ directeur. Sur la base de cette théorie Van Vleck [5]) a calculé l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz paramagnétiques et il a montré, que la mécanique quantique fournit à peu près le même résultat que la théorie classique. Dans ses calculs il n'envisageait l'orientation sous l'action du champ magnétique que pour les molécules paramagnétique. Pour pouvoir comparer les résultats de l'expérience avec ceux de la théorie de l'orientation moléculaire, il faut d'abord calculer le

---

[3]) A. Piekara, Bull. Ac. Pol. A., 201, 1928.

[4]) M. Jeżewski, l. c.; P. Debye, ZS. f. Phys. *36*, 300, 1926; L. M. Mott-smith et C. R. Daily, Phys. Rev. *28*, 996, 1926; B. B. Weatherby et A. Wolf, Phys. Rev. *27*, 769, 1926; H. Voss, ZS. f. Phys. *85*, 172, 1933.

[5]) J. H. Van Vleck: „The theory of electric and magnetic susceptibilities", Oxford, 1932, p. 113.

changement de la constante diélectrique provoqué par un champ magnétique, en admettant que les molécules sont diamagnétiques.

Mais avant tout nous allons nous rappeler une expérience, dont le résultat m'a autorisé de faire quelques appromaximations pour faciliter les calculs.

B. Superposition des biréfringences électrique et magnétique. Dans ce phénomène le liquide est soumis à l'action de deux champs simultanés: d'un champ eléctrique E et d'un champ magnétique H. Chacun de ces champs séparément communique au liquide examiné les propriétés d'un cristal uniaxe et le liquide devient biréfringent. Ce sont les deux phénomènes bien connus: l'effet Kerr (électrooptique) et l'effet Cotton-Mouton. Les lois de ces deux phénomènes s'expriment par les formules suivantes:

$$n_e - n_0 = K\lambda E^2, \qquad (1)$$

$$n_e - n_0 = C\lambda H^2, \qquad (2)$$

où $n_e - n_0$ est la différence des deux indices principaux du milieu pour une radiation de longueur d'onde λ. Il était intéressant d'étudier expérimentalement la biréfringence d'un liquide placé dans deux champs faisant un angle Ω. Si les deux biréfringences exercées par chaque champ séparément restent indépendantes dans les champs simultanés, la biréfringence résultante s'obtient d'après une règle géometrique, qui résulte d'une simple construction sur la sphère de Poincaré (dans le cas de $\Omega = 0$ ou $\Omega = 90^0$ on obtient la somme algébrique des deux biréfringences). Si au contraire ces deux effets ne restaient pas indépendants, il apparaîtrait des écarts de cette règle.

Nous avons entrepris, M. Schérer et moi[6]), l'étude expérimentale de cette superposition des deux biréfringences. Dans le champ du grand électro-aimant de Bellevue nous avons placé un tube polarimetrique en pyrex contenant un condensateur (fig. 2). Cette cuve était placée à l'interieur d'un tube de laiton mis à la terre, servant comme protection électrostatique. Elle pouvait tourner autour de son axe afin de changer l'angle Ω entre H (34000 gauss env.) et E (13000 volts/cm env.). Le dispositif optique se composait d'un arc à mercure, d'un monochromateur, d'un polariseur, d'un compensateur quart d'onde de mica immergé et d'un analyseur de Chaumont à 4 plages, qui permettait effectuer l'analyse d'une vibration elliptique dont l'orientation des axes n'est pas connue à

---

[6]) M. Schérer et A. Piekara, Journ. de Phys. *5*, 568, 1934.

l'avance. Les liquides que nous avons examinés sont: sulfure de carbone, toluène, α - méthylnaphtalène et deux solutions de nitrobenzène dans toluène.

Le résultat que nous avons obtenu est le suivant: à la précision de nos mesures (0,2—2%) et dans les champs utilisés, quel que fût l'angle des directions des deux champs, les deux biréfringences séparées se composent sans montrer d'influence réciproque. On peut dire autrement, que le champ magnétique n'exerce aucune influence perceptible sur la constante de K e r r.

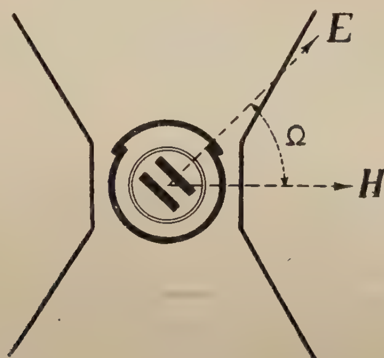


Fig. 2.

Cette indépendance mutuelle des deux actions directrices, exercées sur les molécules par l'ensemble des deux champs, a été prévue par P o c k e l s [7]), qui a généralisé la théorie de L a n g e v i n. P o c k e l s arrive à ces résultats en faisant les approximations suivantes:

1. Il admet que l'énergie potentielle W d'une molécule, orientée dans les deux champs simultanés, est égale à la somme des énergies potentielles prises par cette molécule par rapport à chacun des champs:

$$W = W_e + W_m. \tag{3}$$

2. En remplacant l'exponentielle $e^{-\frac{W}{kT}}$ par $1 - \frac{W}{kT}$, il tien compte de la petitesse de l'énergie potentielle des molécules par rapport à leur énergie cinétique moyenne due aux mouvements thermiques.

3. Il néglige les actions mutuelles des molécules. C'est pourquoi sa théorie n'est valable que dans le cas des gaz (cependant l'étude expérimentale montre qu'elle s'étend aussi aux liquides examinée par nous).

[7]) P o c k e l s, Le Radium *10*, 156, 1913.

Parmi ces trois suppositions c'est la première que nous admettrons pour calculer l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz.

§ 2. L'étude théorique du problème.

A. Formule générale. Considérons un ensemble des molécules diamagnétiques. Leurs polarisabilités électrique et magnétique s'expriment par les tenseurs symétriques ${}^2a$ et ${}^2b$. Attachons à chaque molécule un systeme x, y, z d'axes coordonnés, coïncidants avec les axes principaux de l'ellipsoïde représentant la polarisabilité électrique de la molécule (ce choix des axes ne limite pas la généralité de nos calculs). Les composantes des tenseurs ${}^2a$ et ${}^2b$ rapportées à ces axes sont respectivement:

$$a_1,\ a_2,\ a_3;\ a_{12}=a_{23}=a_{31}=0;$$
$$b_1,\ b_2,\ b_3,\ b_{12},\ b_{23},\ b_{31}.$$

Supposons que les molécules ont un moment électrique permanent $\vec{\mu}$, dont les composantes sur les mêmes axes sont: μ_1, μ_2, μ_3. Ce système se trouve sous l'influence des deux champs extérieurs uniformes, l'un électrique $\vec{E}$ et l'autre magnétique $\vec{H}$, faisant un angle Ω. Les cosinus directeurs des axes x, y, z par rapport aux axes $\vec{E}$ et $\vec{H}$ soient respectivement: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Sous les conditions admises par la théorie de Debye [8]) l'énergie potentielle d'une molécule due au champ électrique est donnée par l'expression:

$$W_e = W_{ed} + W_{ep}, \tag{4}$$

où:

$$W_{ed} = -\frac{1}{2} E^{02} (a_1 \alpha_1^2 + a_2 \alpha_2^2 + a_3 \alpha_3^2) = -\frac{1}{2} E^{02} A \tag{5}$$

représente une partie „diélectrique" et

$$W_{ep} = - E^0 (\mu_1 \alpha_1 + \mu_2 \alpha_2 + \mu_3 \alpha_3) = - E^0 M \tag{6}$$

représente une partie „paraélectrique" de l'énergie électrique totale. E^0 désigne l'intensité du champ électrique agissant sur la molécule; il diffère,

---

[8]) Voir P. Debye: „Polare Molekeln", Leipzig, 1929, p. 30.

en général, de la valeur E. L'énergie potentielle de cette molécule due au champ magnétique a pour expression:

$$W_m = -\frac{1}{2}H^2(b_1\beta_1^2+b_2\beta_2^2+b_3\beta_3^2+2b_{12}\beta_1\beta_2+2b_{23}\beta_2\beta_3+2b_{31}\beta_3\beta_1) = -\frac{1}{2}H^2B. \quad (7)$$

Conformément à l'hypothèse de Pockels, l'énergie totale de la molécule peut s'écrire:

$$W = -\frac{1}{2}E^{02}A - E^0 M - \frac{1}{2}H^2 B. \quad (8)$$

Sous l'action du champ électrique la molécule prend un moment, dont la composante suivant $\vec{E}$ a pour valeur:

$$m = E^0 A + M. \quad (9)$$

Les deux champs extérieurs exercent sur chaque molécule une action directrice résultante. D'autre part, le mouvement thermique tend à désorienter les axes des molécules. Il s'établit ainsi un équilibre statistique. Désignons par $\bar{f}$ la valeur moyenne géometrique d'une fonction quelconque $f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3)$, la valeur, que l'on obtient par simple integration sous condition, qu'aucune des orientations ne soit privilegiée. D'après le théorème de Boltzmann, la valeur moyenne statistique $\bar{\bar{f}}$ est donnée par la formule:

$$\bar{\bar{f}} = \frac{\overline{f e^{-\frac{W}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{W}{kT}}}}. \quad (10)$$

La valeur moyenne statistique du moment m sera donc:

$$\bar{\bar{m}} = \frac{\overline{m e^{-\frac{W}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{W}{kT}}}}. \quad (11)$$

L'exposant de l'exponentielle étant toujours très faible, même dans les champs de 50000 gauss, on peut se limiter au troisième terme du developpement en série:

$$\bar{\bar{m}} = \frac{\overline{m\left(1 - \frac{W}{kT} + \frac{W^2}{2k^2T^2}\right)}}{1 - \frac{\overline{W}}{kT} + \frac{\overline{W^2}}{2k^2T^2}},$$

or, en même approximation:

$$\overline{\overline{m}} = \overline{m} + \frac{\overline{m}\,\overline{W} - \overline{mW}}{kT} + \frac{\overline{m}\,\overline{W^2} - 2\,\overline{mW}\,\overline{W} + \overline{m W^2}}{2\,k^2 T^2} \tag{12}$$

Afin de simplifier les calculs, remarquons que le champ électrique servant aux mesures de la constante diélectrique est toujours assez faible pour que l'on puisse négliger le phénomène de la saturation électrique, ce qui a lieu évidemment dans les mesures de ce genre. Nous négligerons donc dans l'expression (12) tous les termes contenant E^{02} ou des puissances supérieures. D'autre part, on peut négliger les termes contenant H^4, puisqu'ils sont environ 10^6 fois plus petite que ceux qui contiennent H^2. Si nous remarquons que $\overline{M} = \overline{BM} = 0$ (voir plus bas), $\overline{\overline{m}}$ s'exprime par la formule:

$$\overline{\overline{m}} = \overline{\overline{\alpha}}\, E^0 ,$$

où:

$$\overline{\overline{\alpha}} = \overline{A} + \frac{1}{kT}\overline{M^2} + \frac{H^2}{2\,kT}(\overline{AB} - \overline{A}\,\overline{B}) + \frac{H^2}{2k^2 T^2}(\overline{M^2 B} - \overline{M^2}\,\overline{B}) . \tag{13}$$

Pour calculer cette expression envisageons que:

$$\overline{\alpha_p} = 0 ,$$

$$\overline{\alpha_p \alpha_q} = \begin{cases} \frac{1}{3}, & (p = q) \\ 0, & (p \neq q) \end{cases}$$

$$\overline{\alpha_p \beta_q \beta_r} = 0 ,$$

$$\overline{\alpha_p \alpha_q \beta_r \beta_s} = \begin{cases} \frac{1}{15}(1 + 2\cos^2\Omega), & (p = q = r = s) \\ \frac{1}{15}(2 - \cos^2\Omega), & (p = q;\ r = s) \\ \frac{1}{30}(3\cos^2\Omega - 1), & (p = r;\ q = s) \\ 0, & (p \neq q,\ \text{ou}\ r \neq s) \end{cases}$$

(p, q, r, s représentent les nombres 1, 2 ou 3). Tous calculs faits, on trouve pour la polarisabilité $\overline{\overline{\alpha}}\,(=\alpha)$ des molécules l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{3}(a_1 + a_2 + a_3) + \frac{\mu^2}{3\,kT} + \Delta\,\alpha_m , \tag{14}$$

où $\Delta \alpha_m$, le changement de la polarisabilité sous l'action du champ magnétique, est donné par la formule:

$$\Delta \alpha_m = \frac{(3 \cos^2 \Omega - 1) H^2}{90 kT} \sum_{p<q} \left[(b_p - b_q) \left(a_p - a_q + \frac{\mu_p^2 - \mu_q^2}{kT} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{6 \mu_p \mu_q b_{pq}}{kT} \right]. \tag{15}$$

Le dernier terme contenant b_{pq} disparaît, lorsque les axes principaux de l'ellipsoïde magnétique de la molécule, coïncident avec ceux de l'ellipsoïde électrique (ou bien lorsque le milieu est non polaire). On voit que pour $\Omega = 54{,}7^\circ$ $\Delta \alpha_m$ devient nulle.

Dans le cas des gaz la constante diélectrique et la polarisabilité sont liées par la rélation: $\varepsilon = 1 + 4\pi N\alpha$ (N désigne le nombre des molécules par unité de volume). Le changement relatif $\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1}$ de la constante diélectrique provoqué par le champ magnétique sera donc:

$$\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1} = \frac{\Delta \alpha_m}{\alpha}. \tag{16}$$

B. Cas d'un liquide diamagnétique et non polaire. C'est le cas du benzène, du hexane etc. Posons d'après Lorentz-Lorenz:

$$E^0 = E + \frac{4\pi}{3} P,$$

ce qui conduit à l'expression bien connue:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.$$

On trouve d'ici:

$$\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \cdot \frac{\Delta \alpha_m}{\alpha}. \tag{17}$$

Si nous supposons que les molécules ne sont pas associées (ce qui semble avoir lieu dans les liquides non polaires) et si nous négligeons l'effet des interactions moléculaires, $\Delta \alpha_m$ se réduit à

$$\Delta \alpha_m = \frac{(3 \cos^2 \Omega - 1) H^2}{90 kT} \sum_{p<q} (a_p - a_q)(b_p - b_q). \tag{18}$$

Nous voulons comparer l'ordre de grandeur de $\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1}$ fourni par cette formule et obtenu d'autre part dans l'expérience. Nous avons ($a_p - a_q \cong 10^{-23}$, $b_p - b_q \cong 10^{-28}$):

H (gauss)	$\cong$	50000	35000	25000
$\left(\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1}\right)_{exp.}$	$\cong$	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$\left(\frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon - 1}\right)_{théor.}$	$\cong$	10^{-7}	$\frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-7}$

On voit que l'effet trouvé dans l'expérience est beaucoup plus grand que celui donné par la théorie. On peut supposer, que l'effet de l'orientation moléculaire est étouffé par un autre phénomène, dont l'origine n'est pas encore connue. Cette supposition devient encore plus vraisemblable, lorsqu'on confronte cet effet avec le phénomène de Cotton-Mouton.

On peut déduir la constante de Cotton-Mouton des expressions (14) et (15), si l'on remplace a_p par les polarisabilités a'_p pour les fréquences optiques et si l'on laisse de côté le moment μ, qui dans ce domaine ne joue aucun rôle. En mettant $\Omega = 0$ ou $\Omega = 90^{\circ}$ on obtient pour les rayons extraordinaire et ordinaire:

$$\left.\begin{aligned} \alpha'_e &= \alpha' + \Theta' H^2, \\ \alpha'_o &= \alpha' - \frac{1}{2} \Theta' H^2, \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

où l'on a posé $\alpha' = \frac{1}{3}\left(a'_1 + a'_2 + a'_3\right)$ et

$$\Theta' = \frac{1}{45\, kT} \sum_{p<q} \left(a'_p - a'_q\right)\left(b_p - b_q\right). \qquad (20)$$

D'autre part la formule de Lorentz-Lorenz fournit pour les deux indices principaux les relations:

$$\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha'_e, \quad \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha'_0.$$

D'ici et des formules (19) et (2) on obtient pour la constante de Cotton-Mouton (en tenant compte que n_e et n_0 sont très voisins de l'indice primitif n) l'expression bien connue:

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4 n \lambda \alpha'} \Theta' . \tag{21}$$

Afin de trouver une relation entre le changement de la constante diélectrique $\Delta \varepsilon_m$ et la constante de Cotton-Mouton posons, d'après Gans [9]), pour les milieux sans dipoles permanents:

$$\frac{a_p}{a'_p} = \frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1},$$

ce qui donne:

$$\Theta' = \frac{n^2 - 1}{\varepsilon - 1} \Theta , \tag{22}$$

où:

$$\Theta = \frac{1}{45\, kT} \sum_{p < q} (a_p - a_q)(b_p - b_q) . \tag{23}$$

D'autre part il résulte des formules (17), (18) et (23):

$$\Delta \varepsilon_m = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{6 \alpha} (3 \cos^2 \Omega - 1) H^2 \Theta . \tag{24}$$

En tenant compte des formules (21), (22) et (24) nous trouvons la relation cherchée:

$$\Delta \varepsilon_m = \frac{2 n (\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)^2}{3 (n^2 - 1)(n^2 + 2)^2} (3 \cos^2 \Omega - 1) C \lambda H^2 , \tag{25}$$

ce qui montre l'étroite relation de ces deux phénomènes.

Nous voulons indiquer deux faits expérimentaux qui sont en désaccord avec cette relation. *1.* Le cas de sulfure de carbone, dont la constante de Cotton-Mouton est négative: pour $\Omega = 0$ on a $\Delta \varepsilon_m < 0$, cependant on trouve expérimentalement $\Delta \varepsilon_m > 0$. *2.* Le cas de tetrachlorure de carbone qui a $C = 0$: l'expérience donne pour $\Delta \varepsilon_m$ au lieu de 0 une valeur aussi élevée que pour les autres liquides.

Ces écarts de la théorie de l'orientation moléculaire suggère, comme on l'a déjà dit, que l'action du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides présente une superposition, de deux effets: l'un dû à l'orientation moléculaire et l'autre, prépondérant, dont le mécanisme

---

[9]) R. Gans, Ann. der Phys. *63*, 97, 1921 (cité d'après H. A. Stuart: „Molekülstruktur", Berlin, 1934, p. 204).

est encore inconnu. On ne sait pas encore s'il résulte d'une action réciproque des molécules, ou bien d'une action du champ magnétique sur la molécule elle-même [10]). Les recherches expérimentales ultérieures, surtout avec les gaz, indiqueront peut-être l'origine de ce phénomène.

Laboratoire de Physique du Lycée im. Sułkowskich à Rydzyna.

Manuscrit reçu le 12 mars 1935.

---

10) Mentionnons ici, que ces deux possibilités correspondent à deux anciennes hypothèses (de Havelock et de Voigt), desquelles Lad. Natanson dans sa théorie (Bull. Ac. Pol., A, 256, 1910) avait déduit les lois importantes.

B. Milianczuk.

Über die Summenregeln in normalen „erzwungenen“ Dipolmultipletts.

Reguły sumacyjne w normalnych „wymuszonych” multipletach dipolowych.

Streszczenie

Z uogólnienia formuł na natężenia „wymuszonych” prążków dipolowych na atomy wieloelektronowe wynika, że reguły sumacyjne w normalnych „wymuszonych” multipletach dipolowych nie są wogólności spełnione. Jeżeli jednak rozszczepienia termów początkowego, końcowego oraz pośrednich są małe w porównaniu z różnicami termów początkowego i pośrednich oraz końcowego i pośrednich, wtedy reguły sumacyjne są w przybliżeniu spełnione. Wynik teorji zgadza się z pomiarami Orsteina i Burgera. Natomiast pomiary Samburskiego w widmie *Cu I* wykazują większe odstępstwa od reguł sumacyjnych, aniżeli należy oczekiwać na podstawie teorji.

Lwów, Zakład Fizyki Teoretycznej U. J. K.

Rękopis otrzymany dn. 12 marca 1935.

Die bisher bekannten „verbotenen” Spektrallinien werden bekanntlich entweder der spontanen elektrischen Quadrupolstrahlung oder der magnetischen Dipolstrahlung oder der „erzwungenen” elektrischen

Dipolstrahlung zugeschrieben. Die Gültigkeit der Summenregeln für die Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten in normalen Quadrupolmultipletts wurde von Rubinowicz[1]) bewiesen. Auf Grund vollkommener Analogie zwischen den Intensitätsformeln für elektrische und magnetische Dipolstrahlung[2]) ist zu erwarten, dass auch für die Intensitäten der normalen magnetischen Dipolmultipletts die Summenregeln bestehen. Die Summenregeln sind also erfüllt für alle bisher bekannten spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Gültigkeit der Summenregeln für die „erzwungenen" Dipolmultipletts wurde von Ornstein und Burger[3]) und von Samburský[4]) auf experimentellem Wege mit verschiedenen Versuchsergebnissen untersucht. Die Messungen von Ornstein und Burger ergeben die Intensitätsverhältnisse in den *Cd-I*-Tripletts $2^3P—4^3F$ und $2^3P—5^3F$ 5 : 3 : 1. Dagegen hat Sambursky auf Grund der Intensitätsmessungen in den „erzwungenenen" Dubletts $2^2P—3^2P$ des *Ag I* und $2^2P—4^2F$ des *Cu I* vermutet, dass die Summenregeln in „erzwungenen" Multipletts nicht erfüllt sind.

Den Gegenstand der vorliegenden Ausführungen bildet die Untersuchung der Gültigkeit der Summenregeln in normalen „erzwungenen" Dipolmultipletts.

I. Die allgemeinen Formeln für Übergangswahrscheinlichkeiten für „erzwungene" Dipollinien im Falle eines Einelektronenatoms sind an anderem Orte angegeben[5]). Bei Einhaltung der dort benutzten Bezeichnungen sind sie in der Form

$$\begin{aligned}
W^J_{J+2} &= \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 F^2 (C^J_{J+2})^2 (J+1)(J+2)(2J+3)(2J+5), \\
W^J_{J+1} &= \tfrac{1}{3}\varepsilon^2 F^2 (J+1)(2J+3)[(C^J_{J+1})^2 J(J+2) + (D^J_{J+1})^2], \\
W^J_J &= \varepsilon^2 F^2 \Big\{\tfrac{4}{9}(C^J_J)^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3) + \tfrac{1}{3}(D^J_J)^2 J(J+1) + \\
&\quad + \tfrac{2}{9}[{}^J A_0 J(J+1) + {}^J A_{+1}(j+1)(2J+3) + {}^J A_{-1} j(2J-1)]^2\Big\}, \\
W^J_{J-1} &= \tfrac{1}{3}\varepsilon^2 F^2 J(2J-1)[(C^J_{J-1})^2 (J^2-1) + (D^J_{J-1})^2], \\
W^J_{J-2} &= \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 F^2 (C^J_{J-2})^2 (J-1) J (2J-3)(2J-1)
\end{aligned} \tag{1}$$

darstellbar.

---

1) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. *65*, 662, 1930.
2) Vgl. H. C. Brinkman, Dissertation, Utrecht, 1932.
3) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Naturwiss. 15, 670, 1927.
4) S. Sambursky, ZS. f. Phys. *68*, 774, 1931.
5) B. Milianczuk, Acta Phys. Pol. *III*, 123, 1934.

Wir wollen die Formeln (1) auf das Mehrelektronenatom verallgemeinern. Für normale Multipletts lassen sich die $\alpha^{n,\,L,\,J}_{n_1,\,L_1,\,J_1}$ in der Form

$$\alpha^{n,\,L,\,J}_{n_1,\,L_1,\,J_1} = \beta^{J,\,L}_{J_1,\,L_1} \cdot \gamma^{n,\,L}_{n_1,\,L_1}$$

darstellen[2]), worin $\gamma^{n,\,L}_{n_1,\,L_1}$ nur von n, L, n_1, L_1 abhängen und $\beta^{J_1,\,L_1}_{J,\,L}$ durch

$$\begin{aligned}
\beta^{J,\,L}_{J,\,L} &= & &\frac{R(J)}{J(J+1)},\\
\beta^{J,\,L}_{J-1,\,L} &= \beta^{J-1,\,L}_{J,\,L} &&= -\frac{\sqrt{P(J)\,Q(J-1)}}{J\sqrt{(2J-1)(2J+1)}},\\
\beta^{J,\,L}_{J,\,L-1} &= \beta^{J,\,L-1}_{J,\,L} &&= \frac{\sqrt{P(J)\,.\,Q(J)}}{J(J+1)},\\
\beta^{J-1,\,L}_{J,\,L-1} &= \beta^{J,\,L-1}_{J-1,\,L} &&= -\frac{\sqrt{Q(J-1)\,Q(J)}}{J\sqrt{(2J-1)(2J+1)}};\\
\beta^{J,\,L}_{J-1,\,L-1} &= \beta^{J-1,\,L-1}_{J,\,L} &&= \frac{\sqrt{P(J-1)\,P(J)}}{J\sqrt{(2J-1)(2J+1)}},
\end{aligned} \qquad (2)$$

gegeben sind. Die Ausdrücke $P(J)$, $Q(J)$ und $A(J)$ sind durch

$$\begin{aligned}
P(J) &= (J+L)(J+L+1) - S(S+1),\\
Q(J) &= S(S+1) - (J-L)(J-L+1),\\
R(J) &= J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)
\end{aligned} \qquad (3)$$

bestimmt, worin L, J, S die resultierenden Quantenzahlen bezeichnen.

Aus (1), (2) und (3) ergeben sich die allgemeinen Formeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten in normalen „erzwungenen". Dipolmultipletts. Aus der Abhängigkeit der Nenner $E(n, L, J) - (E(n', L', J')$ und $E(n_1, L_1, J_1) - E(n', L', J')$ der Koeffizienten ${}^{J_1}A_{\pm\nu}$ und ${}^{J_1}B_{\pm\nu}$ von J in Gl. (5), (6) und (7) der oben zitierten Arbeit folgt ohne weiteres, dass die Summenregeln für die Intensität und Übergangswahrscheinlichkeiten in „erzwungenen" Dipolmultipletts im allgemeinenen nicht erfüllt sind.

II. Im folgenden wollen wir einen Spezialfall behandeln. Nehmen wir nämlich an, dass die Feinstrukturaufspaltungen der Terme $E(n, L, J)$,

---

2) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. 57, 835, 1929.

$E(n', L', J')$ und $E(n_1, L_1, J_1)$ im Vergleich mit den Termdifferenzen $E(n, L, J) - E(n', L', J')$ und $E(n_1, L_1, J_1) - E(n', L', J')$ klein sind. Dann werden die Koeffizienten ${}^{J_1}A_{\pm\nu}$ und ${}^{J_1}B_{\pm\nu}$ in erster Näherung von J unabhängig sein und, wie wir unten zeigen werden, sind dann die Summenregeln erfüllt.

α) In der betrachteten Näherung erhält man für die Übergänge $L \to L-2$, die Intensitätsformeln:

$$\begin{aligned}
W^J_{J-2} &= \tfrac{2}{3}(C^L_{L-2})^2 \frac{P(J)\,.\,P(J-1)\,P(J-2)\,P(J-3)}{(J-1)\,J(2J-1)}, \\
W^J_{J-1} &= \tfrac{4}{3}(C^L_{L-2})^2 \frac{Q(J)\,P(J)\,P(J-1)\,P(J-2)}{(J-1)\,J(J+1)}, \\
W^J_{J} &= 4\,(C^L_{L-2})^2 \frac{(2J+1)\,P(J)\,P(J-1)\,Q(J)\,Q(J+1)}{(J-1)\,J(J+1)\,(2J+3)}, \qquad (4) \\
W^J_{J+1} &= \tfrac{4}{3}(C^L_{L-2})^2 \frac{P(J)\,Q(J)\,Q(J+1)\,Q(J+2)}{J(J+1)\,(J+2)}, \\
W^J_{J+2} &= \tfrac{2}{3}(C^L_{L-2})^2 \frac{Q(J)\,Q(J+1)\,Q(J+2)\,Q(J+3)}{(J+1)\,(J+2)\,(2J+3)}.
\end{aligned}$$

Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen

$${}^{L^*}G^L_{L_1} = \sum_{n'} \frac{\gamma^{n,\,L}_{n'\,L^*} \cdot \gamma^{n',\,L^*}_{n_1,\,L_1}}{E(n,L) - E(n',L^*)}, \qquad {}^{L^*}H^L_{L_1} = \sum_{n'} \frac{\gamma^{n_1,\,L_1}_{n',\,L^*} \cdot \gamma^{n',\,L^*}_{n,\,L}}{E(n_1,L_1) - E(n',L^*)}$$

ein, so ist

$$C^L_{L-2} = \varepsilon F({}^{L-1}G^L_{L-2} + {}^{L-1}H^L_{L-2})$$

zu setzen. Bei Summierung kann man nur diejenigen Ausdrücke berücksichtigen, deren Nenner im Vergleich mit anderen klein sind.

β) Ebenso sind die Intensitätsformeln für die Übergänge $L \to L-1$ durch:

$$\begin{aligned}
W^J_{J-2} &= \tfrac{2}{3}(C^L_{L-1})^2 \frac{P(J-2)\,P(J-1)\,P(J)\,Q(J-1)}{(J-1)\,J(2J-1)}, \\
W^J_{J-1} &= \tfrac{4}{3}(C^L_{L-1})^2 \frac{P(J-1)\,P(J)}{(J-1)\,J(2J-1)}\,[R(J)-(J+1)\,(L+1)]^2 + \\
&\quad + \tfrac{4}{3}(D^L_{L-1})^2 \frac{P(J-1)\,P(J)}{J},
\end{aligned}$$

$$W^J_J = 4\,(C^L_{L-1})^2 \frac{Q(J)\,P(J)\,(2J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}\,[R(J)-(L+1)]^2 + \\ + \tfrac{4}{3}(D^L_{L-1})^2 \frac{P(J)\,Q(J)}{J(J+1)}, \tag{5}$$

$$W^J_{J+1} = -\tfrac{4}{3}(C^L_{L-1})^2 \frac{Q(J)\,Q(J+1)}{J(J+1)(J+2)}\,[R(J)-J(L+1)]^2 + \\ + \tfrac{4}{3}(D^L_{L-1})^2 \frac{Q(J)\,Q(J+1)}{J+1},$$

$$W^J_{J+2} = \tfrac{2}{3}(C^L_{L-1})^2 \frac{P(J+1)\,Q(J)\,Q(J+1)\,Q(J+2)}{(J+1)(J+2)(2J+3)},$$

gegeben, worin

$$D^L_{L-1} = +\,\varepsilon F\left[(L+1)\left({}^{L}G^L_{L-1} - {}^{L}H^L_{L-1}\right) - (L-1)\left({}^{L-1}G^L_{L-1} - {}^{L-1}H^L_{L-1}\right)\right]$$

und

$$C^L_{L-1} = -\,\varepsilon F\left({}^{L}G^L_{L-1} + {}^{L}H^L_{L-1} + {}^{L-1}G^L_{L-1} + {}^{L-1}H^L_{L-1}\right)$$

ist.

γ) Schliesslich ergeben sich die Intensitätsformeln für die Übergänge $L \to L$:

$$W^J_{J-2} = \tfrac{2}{3}(C^L_L)^2 \frac{P(J-1)\,P(J)\,Q(J-2)\,Q(J-1)}{(J-1)\,J(2J-1)},$$

$$W^J_{J-1} = \tfrac{4}{3}(C^L_L)^2 \frac{P(J)\,Q(J-1)}{(J-1)\,J(2J-1)}\,[R(J)-(J+1)]^2 + \tfrac{4}{3}(D^L_L)^2 \frac{P(J)\,Q(J-1)}{J},$$

$$W^J_J = \tfrac{4}{9}(C^L_L)^2 \frac{[(3R(J)\,(R(J)-1)-4J(J+1)\,L(L+1)]^2\,(2J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} + \\ + \tfrac{4}{3}(D^L_L)^2 \frac{J(J+1)}{[R(J)]^2} + \tfrac{32}{9}(2J+1)\,L^2\Big[(L+1)\left({}^{L}G^L_L + {}^{L}H^L_L\right) + \\ + (2L-1)\left({}^{L-1}G^L_L + {}^{L-1}H^L_L\right) + (2L+1)\left({}^{L+1}G^L_L + {}^{L+1}H^L_L\right)\Big]^2, \tag{6}$$

$$W^J_{J+1} = \tfrac{4}{3}(C^L_L)^2 \frac{P(J+1)\,Q(J)}{J(J+1)(J+2)}\,[R(J)+J]^2 + \tfrac{4}{3}(D^L_L)^2 \frac{P(J+1)\,Q(J)}{J+1},$$

$$W^J_{J+2} = \tfrac{2}{3}(C^L_L)^2 \frac{P(J+1)\,P(J+2)\,Q(J)\,Q(J+1)}{(J+1)(J+2)(2J+3)}$$

Darin ist:

$$C_L^L = \varepsilon F\left[{}^L G_L^L - {}^{L-1}G_L^L - {}^{L+1}G_L^L + {}^L H_L^L - {}^{L-1}H_L^L - {}^{L+1}H_L^L\right],$$

$$D_L^L = \varepsilon F\left[{}^L H_L^L - {}^L G_L^L - (2L+3)\left({}^{L+1}H_L^L - {}^{L+1}G_L^L\right) + (2L-1)\left({}^{L-1}H_L^L - {}^{L-1}G_L^L\right)\right].$$

Die Intensitätsformeln (4), (5) und (6) kann man in der Form:

$$W_{L',\,J'}^{L,\,J} = w\,(\varphi_{L'}^L)^2 I_Q + w'\,(D_{L'}^L)^2 I_D + (2J+1)\,B_L^L;$$

darstellen, worin w und w' die Konstanten bezeichnen. I_Q stimmen mit den von Rubinowicz[1]) für normale Quadrupolmultipletts gegebenen Intensitätsformeln überein und I_D sind die Sommerfeld-Hönlschen[2]) Intensitätsformeln für normale Dipolmultipletts. $B_L^{L'}$ ist nur für den Übergang $L, J \rightarrow L, J$ von Null verschieden und dabei nur von L, n und n_1 abhängig. Da aber sowohl für I_Q [1]) als auch für I_D die Summenregeln erfüllt sind und in der betrachteten Näherung $C_{L'}^L$ und $D_{L'}^L$ von J unabhängig sind, so ist also zu erwarten, dass auch für die Intensitäten der „erzwungenen" normalen Dipolmultipletts die Summenregeln gelten wenn die oben gemachten Annahmen über die Aufspaltungen der Energieniveaus $E(n, L, J)$, $E(n', L', J')$ und $E(n_1, L_1, J_1)$ erfüllt sind.

III. Die Versuchsergebnisse von Ornstein und Burger bestätigen die Gültigkeit der Summenregeln für die betrachtete Näherung. Um die Ergebnisse der Theorie mit den Messungen vom Samburský im *Cu I*-Spektrum zu vergleichen, ist es zweckmässig, die Intensitäten der Linien $2^2P_{1/2} - 4^2F$ und $2^2P_{3/2} - 4^2F$ zu berechnen. Dabei berücksichtigen wir nur die Zwischenterme $4\ {}^2D_{\frac{3}{2},\frac{5}{2}}$, die in der Nähe des Terms $4\ {}^2F$ liegen. Die Rechnung ergibt dann die Intensitätsformeln (bis auf den gemeinsamen Faktor):

$$W_{L,\,J}^{L-2,\,J-1} = \frac{1}{[(E(n,L,J) - E(n',L-1,J-1)]^2} \cdot \frac{P(J-3)\,P(J-2)\,P(J-1)\,P(J)}{(J-1)\,J\,(2J-1)},$$

$$W_{L-2,\,J-1}^{L,\,J} = \frac{1}{[E(n,L,J) - E(n',L-1,J-1)]^2} \cdot \left\{\frac{1}{4J2}\left[(J+1) + \right.\right.$$

$$\left. + (J-1)\,\frac{E(n,L,J) - E(n',L-1,J-1)}{E(n,L,J) - E(n',L-1,J)}\right]^2 +$$

$$\left. + \frac{1}{4J2}\left[1 - \frac{E(n,L,J) - E(n',L-1,J-1)}{E(n,L,J) - E(n',L-1,J)}\right]\right\}^2 \cdot \frac{P(J-2)\,P(J-1)\,P(J)\,Q(J)}{(J-1)\,J\,(J+1)}.$$

---

1) A. Rubinowicz, l. c.

2) A. Sommerfeld und N. Hönl, Berl. Ber. S. 141, 1925.

Für die Intensitäten der Linien $2^2P_{3/2} - 4^2F$ und $2^2P_{1/2} - 4^2F$ des *Cu I*-Spektrums erhält man daraus das Verhältnis: 2,6 : 1. Dagegen hat Sambursky das Verhältniss (3,4 ± 0,3) : 1 gefunden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die Summenregeln für die Intensitäten der normalen „erzwungenen" Dipolmultipletts im allgemeinen nicht erfüllt sind. In einem Spezialfall, nämlich wenn die Feinstrukturaufspaltungen des Anfangs-, des Endterms und der Zwischenterme im Vergleich mit den Termdifferenzen des Anfangs- bzw. des End-Zustandes und der Zwischenterme klein sind, ist zu erwarten, dass die Summenregeln bestehen. Die Messungen von Ornstein und Burger bestätigen die Ergebnisse der Theorie. Dagegen weichen die Intensitätsmessungen von Sambursky im $2^2P - 4^2F$ - Dublett des *Cu I* - Spektrums von den Summenregeln mehr ab, als auf Grund der Theorie zu erwarten ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. S. Szczeniowski für sein förderndes Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dem Fundusz Kultury Narodowej möchte ich bestens für die Gewährung eines Stipendiums danken, welches mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Lwów (Lemberg), Institut für theoretische Physik d. Universität.

Eingegangen am 13. März 1935.

A. Piekara.

Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques II.

Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych II.

Streszczenie.

Rachunek, oparty na teorji Langevina-Borna-Debye'a, prowadzi do wniosku, że wpływ pola magnetycznego na stałą dielektryczną, obserwowany w doświadczeniu, należy przypisać jekiemuś nieznanemu dotychczas czynnikowi. Może być on natury międzymolekularnej, lub wewnątrzmolekularnej.

1. Uwzględniono wpływ sił międzymolekularnych, stosując ogólne założenia teorji Ramana i Krishnana. Nie otrzymano zgodności z doświadczeniem.

2. Nasuwa się więc przypuszczanie, że zjawisko omawiane polega na bezpośrednim wpływie pola magnetycznego na cząsteczkę. Wpływ ten polegałby (według proponowanej hypotezy) na powstaniu w cząsteczce (niedipolowej), na skutek drobnych przemieszczeń momentów wiązań molekularnych (np. $C - Cl$ w CCl_4), słabego momentu elektrycznego indukowanego $\vec{\mu}_H$. Zdolność polaryzacyjna cząsteczki (średnia statystyczna) dozna więc w polu magnetycznem zmiany, wyrażonej wzorem (3). Stąd można obliczyć $\overline{\mu^2_{HE}}$ dla różnych cząsteczek (p. tablica w tekście francuskim). Wzór (3) wskazuje, że zmiana zdolności polaryzacyjnej cząsteczek niedipolowych jest zawsze > 0, co czyni zrozumiałym wynik doświadcze-

nia w przypadku CCl_4 *i* CS_2. Efekt ten nie gra żadnej roli w zjawisku Cottona-Moutona (częstości optyczne), natomiast powinien się ujawnić we wpływie pola magnetycznego na stałą Kerra przy dostatecznie silnych polach.

Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 18 marca 1935.

Dans la note précédente [1]) nous avons montré, en se basant sur la théorie de Langevin-Born-Debye, que le changement de la constante diélectrique des liquides sous l'action d'un champ magnétique, observé par nous, est dû presque entièrement à un effet différent que celui de l'orientation moléculaire. Cet effet supplémentaire, mais préponderant, peut provenir d'une action intermoléculaire ou intramoléculaire. Considérons ces deux possibilités. Puisque cet effet est très remarquable même dans les liquides non polaires, nous nous bornerons à ce cas seulement.

1. Les forces intermoléculaires dans un liquide soumis à l'action d'un champ électrique ou magnétique ont été envisagées dans la théorie des biréfringences électrique et magnétique de Raman et Krishnan [2]). Ils admettent l'existence des champs moléculaires „anisotropes" de telle sorte, que le champ résultant E^0 est défini par les composantes suivantes (sur les axes x, y, z — voir les désignations dans la note précédente):

$$E\alpha_1(1+p_1\varkappa),\quad E\alpha_2(1+p_2\varkappa),\quad E\alpha_3(1+p_3\varkappa),$$

où $\varkappa$ désigne la susceptibilité électrique et p_1, p_2, p_3 représentent les coefficients, qui dans le cas du champ moléculaire isotrope deviennent égaux à $\frac{4\pi}{3}$ [3]). Les expressions analogues pour les composantes du champ magnétique se réduisent à $H\beta_1$, $H\beta_2$, $H\beta_3$ à cause de la petitesse de la susceptibilité magnétique. On trouve dans ces conditions pour le changement magnétique $\Delta\alpha$ de la polarisabilité l'expression:

$$\Delta\alpha = \frac{(3\cos^2\Omega - 1)H^2}{90\,kT}\sum_{p<q}(b_p - b_q)\,(a^*_p - a^*_q), \qquad (1)$$

---

[1]) A. Piekara, ce volume, p. 53.

[2]) C. V. Raman et K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. *A*, *117*, 1, 1927.

[3]) Une telle idée a été déjà développée par Havelock et Natanson (voir Lad. Natanson, Bull. Ac. Pol. *A*, 256, 1910).

où:

$$\left.\begin{aligned} a_1^* &= a_1(1+p_1\varkappa), \\ a_2^* &= a_2(1+p_2\varkappa), \\ a_3^* &= a_3(1+p_3\varkappa). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Si l'on tient compte de l'ordre de grandeur des coefficients p_1, p_2, p_3 (qui est de quelques unités seulement) [4]), on voit que cette théorie ne s'accorde pas avec le phénomène observé. A la même conclusion conduit la comparaison de cet effet avec l'effet Cotton-Mouton (cf. p. 63 de la note précédente). Le signe positif de $\Delta\alpha$ pour le sulfure de carbone (pour lequel C est négatif) reste de même inexplicable dans cette théorie.

2. L'action du champ magnétique sur la molécule elle-même a été déjà admise dans l'hypothèse de Voigt pour expliquer le phénomène de Kerr. Cet effet consiste dans l'influence directe du champ électrique ou magnétique [5]) sur les électrons de la molécule. Mais nous savons qu'il est négligeable vis-à-vis de l'effet de l'orientation moléculaire.

D'autre part, on peut croire, que sous l'action d'un champ magnétique la molécule acquiert un faible moment électrique „induit" $\vec{\mu}_H$, qui par rapport au champ électrique extérieur se comporte comme un dipole „permanent". Un tel moment peut être provoqué par les petits déplacements des moments des liaisons (p. ex. $C-Cl$ dans CCl_4) sous l'action des moments magnétiques induits. Pourtant, il est „permanent" jusqu'à un certain degré, parce qu'il dépend de H et aussi de la position de la molécule par rapport à $\vec{H}$. La valeur moyenne statistique de la polarisabilité d'une molécule peut donc s'écrire (comp. la formule (13) de la note précédente):

$$\overline{\overline{\alpha}} = \tfrac{1}{3}(a_1+a_2+a_3) + \frac{\overline{\mu_{HE}^2}}{kT}, \quad (3)$$

où $\overline{\mu_{HE}^2}$ désigne la valeur moyenne géometrique de $\mu_H^2 \operatorname{Cos}^2\varphi$, φ étant l'angle entre $\vec{\mu}_H$ et $\vec{E}$.

On peut évaluer l'ordre de grandeur de ce moment hypothétique, en utilisant les valeurs de $\Delta\alpha$ trouvé dans l'expérience [6]). On obtient $\overline{\mu_{HE}^2} \cong 10^{-40}$, tandis que l'ordre de grandeur de $\overline{\mu_E^2} = \frac{1}{3}\mu^2$ (μ – le mo-

---

[4]) Voir: Raman et Krishnan, l. c.

[5]) Voir: Lad. Natanson, l. c.

[6]) A. Piekara et M. Schérer, C. R. *199*, 840, 1934; voir aussi la note précédente.

ment ordinaire de la molécule) est de 10^{-36}. Voici quelques valeurs plus précises:

Tétrachlorure de carbone,	$H = 51$ Kgauss	$\overline{\mu_{HE}^2} =$	5.10^{-40}
Benzène	"		4.10^{-40}
Sulfure de carbone	"		3.10^{-40}
Toluène	"		5.10^{-40}
"	$H = 35$ Kgauss		1.10^{-40}

Cet effet ne joue aucun rôle dans le phénomène de la biréfringence magnétique; c'est pourquoi la relation entre le changement magnétique de la constante diélectrique et la constante de Cotton-Mouton dans la forme indiquée par la théorie de l'orientation moléculaire [7]) n'existerait plus.

La formule (3) montre, que le changement de la polarisabilité sous l'action d'un champ magnétique est — pour les molécules non polaires — toujours > 0, ce que rend les cas de CCl_4 et de CS_2 compréhensibles.

Nous voulons indiquer ici une conséquence, à laquelle conduit cette hypothèse. L'existence des moments induits $\vec{\mu}_H$, quoiqu'elle ne se manifeste pas dans le phénomène de la biréfringence magnétique ou électrique séparément, devrait se mettre en évidence dans le phénomène des deux biréfringences superposées. Nous pouvons évaluer le changement de la constante de Kerr ΔK sous l'action d'un champ magnétique. S'il s'agit de l'ordre de grandeur, on peut écrire (μ_H ne dépend que de H):

$$\Delta K \cong \frac{\sigma}{45\, k^2\, T^2\, \lambda}\, \mu_H^2,$$

où $\sigma = \dfrac{a_1' - a_2'}{2a_1' + a_2'}$ désigne l'anisotropie optique de la molécule. Dans le cas de toluène et pour $H = 35$ Kgauss on obtient l'ordre de grandeur de ΔK de 10^{-11}. Dans les conditions de nos expériences sur les biréfringences superposées [8]) ($E = 13000$ volts/cm, la longueur du condensateur $l = 17{,}5$ cm) cette valeur correspond à une différences de phases de 10^{-4} degré, tandis que la précision de la méthode employée etait de 10^{-2} degré environ. On voit que le résultat négatif des nos expériences sur la superposition des deux biréfringences n'est pas incompatible avec cette hypothèse.

---

[7]) Voir la formule (25) de la note précédente.

[8]) M. Schérer et A. Piekara, Journ. de Phys. *5*, 568, 1934.

Il serait tres intéressant de refaire l'étude de la superposition des biréfringences électrique et magnétique dans les conditions plus avantageuses (E et l plus grands) pour que l'on puisse vérifier si l'effet prévu par l'hypothèse des moments induits ($\overrightarrow{\mu_H}$) apparaîtra.

Laboratoire de Physique du Lycée im. Sułkowskich à Rydzyna.

Manuscrit reçu le 18 mars 1935.

J. Starkiewicz.

Sur la valeur du coefficient d'absorption des rayons gamma du radium dans le glucinium.

O wartości spółczynnika absorbcji promieni γ radu w berylu.

Streszczenie.

Wobec odkrycia przemian jądrowych, zachodzących w diplonie i w berylu pod działaniem promieni γ, wydawało się nam interesującem wyznaczyć bezpośrednio spółczynnik absorbcji w berylu promieni γ radu, filtrowanych przez 5 cm ołowiu i sprawdzić, czy wartość tego spółczynnika nie wykazuje pewnego wzrostu ponad wartość, odpowiadającą absorbcji przez zjawisko Comptona. W tym celu posługiwaliśmy się aparaturą przedstawioną na rysunku (fig. 1). Jako źródła promieni używaliśmy 200 mg radu. Pomiary natężenia wiązki promieni γ przeprowadzaliśmy dla różnych grubości filtrów z berylu przy pomocy licznika Geigera-Müllera.

Z nachylenia prostej (fig. 2), przedstawiającej w skali logarytmicznej zanik wiązki promieni γ w filtrach berylowych, wyznaczyliśmy szukany spółczynnik absorbcji. Po przeliczeniu otrzymaliśmy wartość przekroju czynnego elektronu:

$$\sigma_{\varepsilon} = 1{,}49 \,.\, 10^{-25}\, \text{cm.}^2$$

Wartość ta okazała się najzupełniej zgodną ze wzorem Kleina-Nishiny i wskazuje, że absorbcja promieni natury jądrowej jest bardzo mała w porównaniu z absorbcją przez efekt Comptona. Wynik ten jest zgodny z oceną przekroju czynnego jąder berylu podaną przez Gentnera, który jako wartość tego przekroju przyjął 2.10^{-28} cm^2.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 21 marca 1935.

Après la découverte du phénomène de la matérialisation des photons, l'absorption dite „anomale" des rayons γ durs dans les éléments lourds a pu être expliquée d'une façon assez satisfaisante [1]) [2]). On a démontré, en effet, que les énergies absorbées dans ces éléments pour la production des paires étaient de l'ordre de grandeur de l'excès observé. Les différences entre les valeurs des coefficients d'absorption mesurées par les nombreux auteurs étant cependant très considérables (jusqu'à 10%), on ne pouvait pas constater, s'il existait une concordance complète entre les valeurs éxpérimentales et les données théoriques.

En collaboration avec M. Gentner, nous avons mesuré [3]) les valeurs des coefficients d'absorption pour les différents éléments dans le cas des rayons γ très filtrés du *Th C″*.

Nos mesures exécutées avec précision ont démontré la possibilité d'expliquer les valeurs des coefficients d'absorption par les seuls trois effets suivants: 1° par celui de dispersion sur les électrons, 2° par l'effet de la matérialisation, 3° par l'effet photoélectrique. Toutes les valeurs mesurées (pour H^2O, *Mg, Al, Cu, Zn, Pb*) ne différaient plus que de 3% des valeurs théoriques, obtenues par la somme des trois effets indiqués ci-dessus.

Cependant il est remarquable de constater que tous les coefficients se sont montrés un peu plus élevés que l'on pouvait s'attendre d'après la théorie; et dans certains cas les déviations étaient même très proches de la limite de l'erreur (p. ex. pour l'aluminium et pour le cuivre). On pourrait chercher une explication de ces excès ou bien dans l'existence d'une quatrième, nouvelle, sorte d'absorption (au moins pour certains éléments), ou simplement dans l'inexactitude des données théoriques. Cela pourrait avair lieu surtout dans le cas de l'effet photoélectrique, dont la théorie semble être un peu incertaine pour les rayons γ durs [4]) [5]) [6]) [7]).

L'existence d'une nouvelle forme d'absorption des rayons γ a été constatée dès que Chadwick et Goldhaber [8]) ont pu démontrer que le diplon pouvait être désintegré par les rayons γ et dès que Szilard et Chalmers [9]) obtinrent la désintégration du glucinium.

Le but du présent travail est de mesurer le coefficient d'absorption des rayons γ durs du *Ra* $(B + C)$ dans le glucinium et de constater s'il n'existe pas également un excès de la valeur de ce coefficient au dessus de la valeur due à l'effet Compton. Les effets: photoélectrique et de la matérialisation ne jouant aucun rôle pour un élément aussi léger et pour un rayonnement aussi dur, un excès pourrait être seulement interprété comme l'absorption de nature nucléaire. En même temps, on pourrait ten-

ter d'expliquer par les phénomènes nucléaires les excès dont nous avons parlé ci-dessus.

Le dispositif expérimental est représenté dans la fig. 1. La source de 200 mg de radium a été placée dans une protection en plomb *(A)*. Le faisceau de rayons γ a été canalisé, avant les filtres primaires *(B)* (5 cm de plomb), par un canaliseur de 10 cm de longueur et de 1 cm de diamètre. Les deux canaliseurs suivants *(C)* et *(E)* sont de même diamètre et de 5 cm de longueur chacun. Les filtres en glucinium *(D)* ont pu être placés entre ces deux canaliseurs; pour mesurer les intensités correspondantes du rayonnement nous nous sommes servi d'un compteur

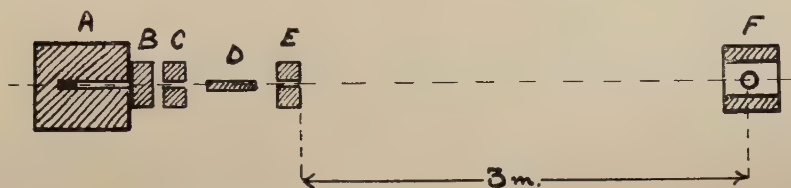


Fig. 1.

de Geiger-Müller *(F)*, placé à une distance de 3 m et protégé par le plomb. Le petites dimensions du compteur (2 cm de diamètre et 4 cm de longueur), aussi que sa distance suffisante du dernier canaliseur, ont permis de ne pas appliquer une correction à cause de la présence du rayonnement dispersé. Nous avons employé un fil de tungstène mince comme l'électrode interne du compteur. Pour obtenir un fonctionnement très régulier du compteur il était utile de lui ajouter une petite quantité de vapeur d'acétone. Il fallut polir des deux côtés les petits morceaux de glucinium que nous avons eu à notre disposition, pour obtenir les filtres des épaisseurs déterminées. Ces épaisseurs étaient de 3,03, 2,55, 1,06, 1,64 et de 1,16 cm. On a mesuré avec précision la densité de ces morceaux de glucinium et on a trouvé comme valeurs correspondantes les nombres: 1,86, 1,90, 1,84, 1,90 et 1,87.

Nous avons adopté 1,875 comme valeur moyenne de la densité et c'est avec cette valeur que nous avons déterminé le nombre d'électrons d'un cm³ de glucinium: $n = 4{,}99 \cdot 10^{23}$.

Les résultats de la statistique des impulsions du compteur sont indiqués dans le tableau I.

Nous représentons également dans la fig. 2 la courbe logarithmique de l'absorption. On voit que c'est une droite: cela pourrait être considé-

Tableau I.

L'épaisseur des filtres en glucinium cm	Le temps des observations min.	Le nombre total d'impulsions du compteur	Le nombre d'impulsions par minute	L'intensité relative du rayonnement J	Log J	Remarques
0 (+10 cm Pb)	115	4589	39,9	0	—	Le mouvement propre du compteur
0	114	10967	96,02	56,3	1,7505	L'intensité primaire
3,03	32	2752	85,5	45,0	1,659	—
5,58	50	3950	79,0	39,1	1,592	—
9.45	30	2046	68,02	28,03	1,452	—

rée comme une preuve suffisante de l'homogénéité du rayonnement. La pente de cette droite détermine la valeur du coefficient de l'absorption:

$$\mu = 0{,}0744 \ \ \mathrm{cm}^{-1}$$

d'où l'on trouve la valeur de la section efficace d'un électron:

$$\sigma_{\varepsilon} = 1{,}49 \, . \, 10^{-25} \ \mathrm{cm.}^2$$

Cette valeur est conforme à la valeur calculée d'après la formule de Klein-Nishina pour la longueur d'onde de 6,4 UX. On peut la com-

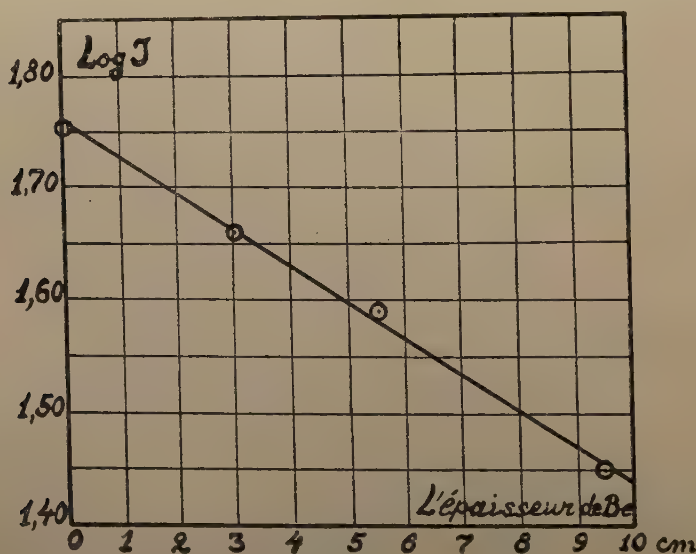


Fig. 2.

parer également avec les valeurs de quelques éléments légers d'après Meitner et Hupfeld[10]), Rogers[11]), Ketelaar, Piccard et Stahel[12]), indiquées dans le tableau II.

Tableau II.

L'auteur	L'épaisseur du filtre primaire en plomb cm	La longueur d'onde efficace UX	L'élément	Les valeurs de la section efficace d'un électron cm^2	Remarques
Meitner et Hupfeld	4	6,7	*C*	$1{,}53 \cdot 10^{-25}$	—
			Al	1,53 »	
Rogers	1,6	7,0	*C*	1,58 »	—
			Mg	1,55 »	
			Al	1,57 »	
Ketelaar, Piccard et Stahel	5		*Al* *Fe*	1,64 »	d'après la courbe donnée par les auteurs
	15	6,4	*Al* *Fe*	1,48 »	—

Nous constatons qu'il n'existe aucun excès positif de la valeur du coefficient de l'absorption dans le glucinium au dessus des valeurs trouvées dans les autres éléments légers.

En admettant une répartition déterminé de l'énergie dans le spectre des rayons γ du radium, Ketelaar, Piccard et Stahel ont calculé que la longueur d'onde efficace de 6,4 UX ne pouvait être obtenue qu'avec un filtrage de 15 cm de plomb environ.

C'est un filtrage beaucoup plus fort que celui employé dans notre travail. Dans ces conditions on pourrait chercher l'explication de notre valeur basse du coefficient de l'absorption dans le fait que la source du radium, employé par nous, était composé de 30 tubes en platine, placées en quelques couches, de façon, que le platine jouait lui même le rôle d'un filtre assez effectif du rayonnement γ.

Il est évident alors que la présence du phénomène de désintégration des noyaux du glucinium sous l'action des rayons γ du radium n'influence aucunement la valeur du coefficient d'absorption de ce rayonnement. Ce résultat est en concordance avec la récente communication de W. Gentner[13]), qui a comparé l'efficacité de l'émission neutronique du glucinium sous l'action des rayons γ du radium et sous l'action des particules α d'une source de polonium. La valeur de la section efficace d'un noyau du glucinium a été calculée dans ce travail pour 2×10^{-28} cm².

Nous remarquons enfin qu'avec ce résultat il semble beaucoup plus raisonnable de chercher l'explication des excès supposés des valeurs des coefficients d'absorption (comme c'est le cas avec le rayonnement γ du *Th C''*) dans l'inexactitude des formules théoriques concernant surtout l'absorption par l'effet photoélectrique.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus vifs à M. le Professeur S. Pieńkowski, directeur de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie, pour sa bienveillance ainsi que pour l'intérêt qu'il n'a pas cessé de me montrer pendant l'exécution de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE.

1. J. A. Oppenheim et M. S. Plesset, Phys. Rev., *44,* 53, 1933.
2. Bethe et Heitler, Proc. Roy. Soc. *146,* 83, 1934.
3. Gentner et Starkiewicz, le travail sera publié sous peu.
4. Hall, Phys. Rev. *45,* 620, 1934.
5. Sauter, Annalen der Physik *11,* 454, 1931.
6. Hall et Rarita, Phys. Rev. *46,* 143, 1934.
7. Gray, Proc. Camb. Phil. Soc. *27,* 103, 1931.
8. Chadwick et Goldhaber, Nature, *134,* 237, 1934.
9. Szilard et Chalmers, Nature, *134,* 494, 1934.
10. Meitner et Hupfeld, ZS. f. Physik *3,* 147, 1931.
11. Rogers, Proc. Phys. Soc. *44,* 349, 1932.
12. Ketelaar, Piccard et Stahel, Jour. de Physique VII, *5,* 385, 1934.
13. Gentner C. R. *200,* 310, 1935.

Institut de la Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 21 mars 1935.

Jan Nikliborc.

Über ein einfaches Manometer zur Messung tiefer Drucke[1]).

Prosty manometr do pomiaru niskich ciśnień.

Streszczenie.

Sporządzono manometr do pomiaru niskich ciśnień (granica górna kilkadziesiąt tysięcznych mm *Hg*, w zależności od rodzaju gazu, dolnej nie można było dokładnie oznaczyć). Zasada, na której oparto konstrukcję manometru jest następująca: wibrator zawieszony w atmosferze gazu, którego ciśnienie chcemy wyznaczyć, pobudzony do drgań, wykonuje drgania tłumione, przyczem dla niskich ciśnień tłumienie jest funkcją ciśnienia. Wibrator sporządzony jest w sposób następujący: dwie płaskorównoległe cienkie płytki kwarcowe zlutowano ze sobą w ten sposób, by między niemi powstała wąska (około 0,15 mm) płaskorównoległa warstewka powietrza; między te płytki włożono blaszkę niklowanego żelaza i zalutowano tak, że z gazem, którego ciśnienie manometr ma mierzyć, styka się wyłącznie kwarc. Z przylutowanego do jednego boku pręcika kwarcowego wyciągnięto następnie cienką (około 0,03 mm) nić kwarcową i w ten sposób powstały manometr umieszczono w mierzonej próżni w sposób bezpośrednio oczywisty z rys. 3. Do drgań dokoła osi (którą jest nić kwarcowa) pobudza się wibrator zzewnątrz aparatury przy pomocy magnesu sztabowego. Mierzy się czas zaniku amplitudy drgań do połowy początkowej wartości. Odczytu dokonuje się metodą zwierciadłową, posługując się jako zwierciadłem metalową płytką umieszczoną w wibratorze.

---

[1]) Vorgetragen bei der VII Tagung der polnischen Physiker in Kraków, September 1934.

Ponieważ można używać nici kwarcowej bardzo cienkiej, której tłumienie własne jest małe, można powyższym manometrem mierzyć ciśnienia niższe niż manometrem nitkowym Habera-Kerschbauma (Quarzfadenmanometer), w którym dolna granica grubości nitki kwarcowej jest określona przez występowanie wyższych drgań nitki.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 22 marca 1935.

---

§ 1.

Wie aus der kinetischen Theorie der Gase schon lange bekannt ist, ist die innere Reibung der Gase vom Drucke unabhängig, der Reibungskoeffizient bleibt also bei der Änderung des Druckes konstant. Bei tiefen Drucken aber, und zwar dann, wenn die freie Weglänge der Moleküle die Grössenordnung der Rohrquerschnitte erreicht, ergeben sich Unstimmigkeiten, die auf das Zurücktreten der inneren Reibung der äusseren gegenüber zurückzuführen sind, die schon vom Drucke abhängig ist; das ist das Gebiet der Knudsenschen Molekularströmung; (im Gegensatz zu der Strömung bei höheren Drucken, die durch das Poiseuillesche Gesetz beherrscht wird).

Die auf dieser Erscheinung basierenden Manometer wurden in ziemlich vielen Konstruktionen ausgeführt. An dieser Stelle interessiert uns aber nur die kleine Gruppe von Instrumenten, die sich von den anderen durch besondere Sauberkeit der Ausführung unterscheiden, die also in das zu messende Vakuum keine störenden Körper mit sich einführen.

Hier ist zuerst das nach Langmuirs Idee von Haber und Kerschbaum[1]) ausgearbeite Quarzfadenmanometer (Abb. 1), zu erwähnen. Dies ist ein dünner (etwa 0,2 mm Durchmesser) Quarzfaden, der durch Anklopfen in die Röhrenwand in einfache Schwingungen versetzt wird. Man misst die sogenannte Halbwertszeit d. h. die Zeit, in welcher die Amplitude der Schwingungen auf die Hälfte fällt; sie ist druckabhängig. Das Instrument, das in seiner Einfachheit hervorragend ist, weist jedoch im Gebrauch einige Unbequemlichkeiten auf, die seine praktische Anwendbarkeit verringern. So ist die Erregung der Schwingungen nicht bequem, weil bei nicht ganz geschicktem Anklopfen Lis-

---

[1]) Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 296, 1914.

sajous-Figuren auftreten; die Erschütterbarkeit der Fäden ist gross und die subjektive Beobachtung der Schwingungen mittels des Telemikroskops mit Okularskala nicht bequem; es ist auch zu erwähnen, dass die Empfindlichkeit auf dem Gebiete sehr kleiner Drucke wegen der Eigendämpfung des Quarzfadens gering ist; dünnere Fäden können infolge des Auftretens von Oberschwingungen nicht verwendet werden.



Fig. 1.

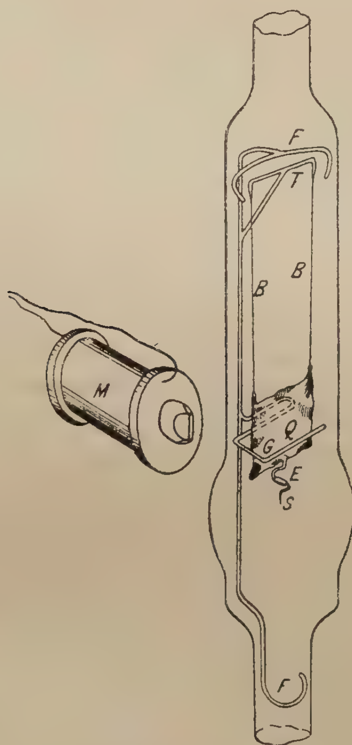


Fig. 2.

Man hat später manche Verbesserungen vergeschlagen. Ich werde nur ganz kurz das Wesen dieser Verbesserungsversuche erwähnen, da die Einzelheiten der originellen Literatur zu entnehmen sind. So benutzt Henglein[2]) statt des Quarzfadens mit kreisförmigem einen solchen mit elliptischem Querschnitt; er bestrebt auf diese Weise, die Schwingungen in einer Ebene zu erhalten. Coolidge[3]) konstruiert ein Manometer, das aus zwei Quarzfäden zusammengesetzt ist, deren freie Enden zu-

---

[2]) Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. *123*, 145, 1922.
[3]) Journ. Amer. Chemical Society, *45*, 1637, 1923.

sammengeschmolzen sind, während der Abstand der Befestigungsstellen 1 cm beträgt; der Zweck dieser Modifikation ist derselbe wie bei Henglein. Scott[4]) fügt dem Quarzfaden ein Stückchen Eisen zu, um auf diese Weise die schwierige Reproduzierbarkeit der richtigen Anregung zu vermeiden; die Anregung wird magnetisch ausgeführt. Brüche[5]) benutzt das System, das auf der Abb. 2 wiedergegeben ist. *B* bedeutet zwei Quarzbänder (0,8 × 0,1 mm Querschnitt), die an ein dünnes Quarzblatt (25 × 25 mm Fläche, 0,04 mm Dicke) angeschmolzen sind. In das Röhrchen *S*, das an das untere Ende des Quarzblattes angeschmolzen ist, wird ein kleines Eisenstück eingeschmolzen, die Erregung wird magnetisch und die Beobachtung mittels einer Schattenrissprojektion des Röhrchenbildes an einer geeigneten Skala, ausgeführt. Das ganze Quarzgerüst wird in ein Glasrohr eingeführt und sitzt dort mittels Reibung fest, wozu die Quarzfedern *F* dienen. Auf diese Weise ist ein ziemlich kompliziertes und nicht einfach herstellbares Instrument geschaffen worden, dass jedoch einen richtigen Fortschritt auf diesem Gebiet zu bedeuten scheint. Einige weitere Angaben über das Haber-Kerschbaumsche und Brüchesche Manometer werden noch im dritten Abschnitt mitgeteilt.

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfach herstellbares Manometer behandelt, in dem man sowohl die Vorteile der Einfachheit und der Reinheit der Haber-Kerschbaumschen Methode, als auch die der bequemen Spiegelablesungsmethode, zu vereinigen versuchte.

§ 2.

Das Prinzip des Instrumentes ist folgendes: auf einem dünnen Quarzfaden ist ein Vibrator aufgehängt; er wird in Torsionsschwingungen gebracht, wonach die Abnahme der Amplitude mit der Zeit (Halbwertszeit) gemessen wird; diese ist für tiefe Drucke druckabhängig.

Der Vibrator *V* ist auf der Abb. 3, in zwei zueinander senkrechten Querschnitten angegeben. Er besteht aus zwei planparallelen Quarzplatten, von denen eine geschliffen und poliert, die andere aber nur geschliffen sein muss; die Flächengrösse beträgt 10 × 20 mm, die Dicke jeder Platte 0,1 mm. Aus diesen zwei Quarzplatten wird eine „planparallele Luftplatte" verfertigt, indem man drei einander entsprechende Kanten beider Platten zusammenschmilzt, so vorsichtig aber, dass man die Planparallelität der Platten einerseits, und Parallelität der Platten zu einander anderseits möglichst nicht verdirbt. Das geschieht zweckmässig so, dass man ein dünnes Quarzstäbchen an die sich in kleiner Entfernung be-

---

[4]) Phil. Mag. *47*, 32, 1924.

[5]) Ann. d. Physik. *79*, 695, 1926.

findenden Quarzplatten anschmilzt; die Entfernung der Platten beträgt etwa 0,15 mm; zur Erhaltung der richtigen Entfernung ist es zweckmässig, während des Anschmelzens irgend eine Platte von entsprechender Dicke zwischen die Quarzplatten einzuschieben. In die so entstandene Quarzküvette wird ein kleines Eisenblech *E* eingeführt; ich habe reines

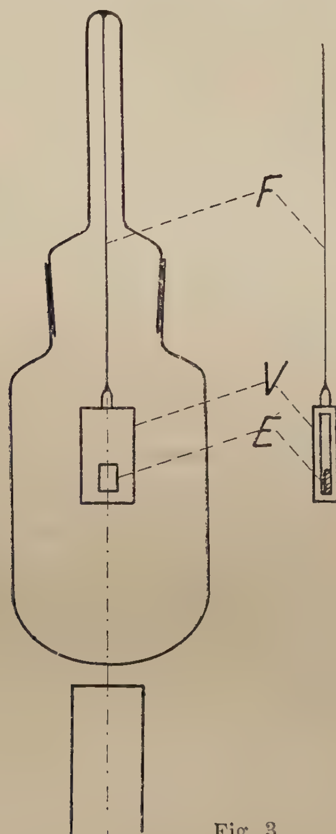


Fig. 3.

Elektrolyteisen benutzt, das elektrolytisch mit Nickel bedeckt wurde, um auf diese Weise eine gut spiegelnde Fläche zu ergeben; (die Flächengrösse des Eisenplättchens beträgt 4 × 5 mm, die Dicke 0,1 mm). Nach der Einführung des Eisens wird an die vierte Kante ein Quarzstäbchen angeschmolzen und auf diese Weise die Kuvette geschlossen. Bevor man das letzte Quarzstück anbringt, ist es vorteilhaft, den ganzen Vibrator etwas zu erwärmen, um dessen Luftinhalt herabzusetzen, wodurch eine Zerstörung nach dem Einführen in das Hochvakuum vermieden wird. Man muss jedoch aufpassen, dass die Erwärmung nicht zu gross wird, weil sonst die Metallplatte oxydiert.

An dem fertigen Vibrator wird dann die Aufhängung angebracht; das geschieht so, dass aus einem kleinen Stäbchen, das in der Mitte der kürzeren Kante angeschmolzen wird, ein dünner Quarzfaden *F* ausgezogen wird. Der Durchmesser das Fadens ist nicht konstant, er soll aber so klein sein, dass die Eigendämpfung des Quarzfadens der Gasdämpfung gegenüber zurücktritt. In meinem Manometer beträgt der Durchmesser von 0,02 bis etwa 0,4 mm, und die Fadenlänge 105 mm. Man muss darauf achten, dass der Faden aus dem Quarzstäbchen gerade ausgezogen ist, ohne am Anfang irgendeinen Knick zu haben.

Der Vibrator mit dem Faden wird — wie aus der Abb. ohne weiteres ersichtlich ist — in ein Quarzrohr eingeschmolzen, das mittels einen Schliffes mit dem Glas- oder Quarzgefäss, in welchem der Druck untersucht werden soll, in Verbindung steht. Die Beobachtung der Schwingung wird nach der Spiegelmethode, ähnlich wie bei einem Spiegelgalvanometer, an einer Skala ausgeführt. Ich muss hinzufügen, dass es mir nicht gelungen ist eine ganz einwandfreie optische Abbildung des Spaltes zu erhalten, was einer geringen Deformation der Quarzplatten beim Zusammenschmelzen und nicht ganz genauer Flachheit des Metallplättchens zuzuschreiben ist; ich bemerke jedoch, dass eine optisch ganz einwandfreie Vorrichtung nicht notwendig ist.

Zur Anregung des Vibrators zu Schwingungen habe ich einen Stabmagneten verwendet. Eine besondere Vorrichtung zur Vermeidung der Pendelschwingungen habe ich in der letzten Ausführung des Manometers nicht verwendet; merkwürdigerweise hat es sich gezeigt, dass eine solche auch nicht notwendig ist; nur bei sehr tiefen Drucken (abhängig von der Gasart) ist die Gefahr der Pendelschwingungen grösser; näheres dazu in § 3

§ 3.

Die Tabelle und die Abb. 4 stellen die Messresultate dar, die mit *He*, *A* und *Ne* erhalten wurden. Die Messungen wurden auf folgende Weise ausgeführt. Das Edelgas, das in das Manometer eingelassen wurde, war vor den Versuchen von den Quecksilber- und Hahnfettdämpfen befreit, indem zwischen das Manometer und die übrigen Teile der Apparatur ein U—Rohr eingeschaltet wurde, das in flüssige Luft eingetaucht war. Die Messung wurde im Druckgebiet von einigen mm *Hg* hinab ausgeführt. Obwohl das eigentliche Messgebiet das Gebiet so niedriger Drucke ist, in denen das Mc. Leod sche Manometer schon wenig oder gar nicht brauchbar ist, habe ich mit dem Mc. Leod geeicht, um den allgemeinen Charakter der Eichkurven zu untersuchen. Das Gebiet von $^1/_{1000}$ mm *Hg*

hinab wurch also zwar nicht systematisch untersucht, doch habe ich die Halbwertszeit beim vollständigen Auspumpen gemessen; diese Daten gestatten schon, einige Schlüsse bezüglich der Empfindlichkeit in diesem Gebiete zu ziehen. Die untere Grenze kann ich natürlich nicht angeben; es stand mir kein geeichtes Messinstrument für sehr tiefe Drucke zur Verfügung.

Tabelle.

Helium		Argon		Neon	
p	τ	*p*	τ	*p*	τ
8000	24	3000	21	3000	15
600	26	900	22	98	24
110	40	300	23	65	29
41	72	125	25	30	47
37	81	52	33	21	62
26	105	50	32	13	100
20	131	30	42	6	199
18	145	27	45	4	280
11	255	16	65		
7	350	15	70		
3	1860	8	112		
„Null“	ca7000	4	240		

Kühlung mit flüssiger Luft.

Helium		Argon	
8000	24	3000	21
200	30	300	22
38	62	51	31
36	63	16	56
17	116	10	70
5	172	4	104
		3	134

Ohne Kühlung.

Ausser den Messungen bei Kühlung mit flüssiger Luft wurden auch Messungen ohne Kühlung ausgeführt, um den Einfluss der Dämpfe zu untersuchen.

Die Abb. 4 gibt im Koordinatensystem Druck-Halbwertszeit (Abszisse: Druck in $^1/_{1000}$ mm *Hg*, Ordinate: Halbwertszeit in Sek), die Ergeb-

nisse der Messungen an. Die Kurven I, II und III entsprechen den Messungen unter Anwendung von *He*, *Ne* und *A* bei Kühlung mit flüssiger Luft, die Kurven IV und V dagegen den Messungen ohne Kühlung für *He* und *A*.

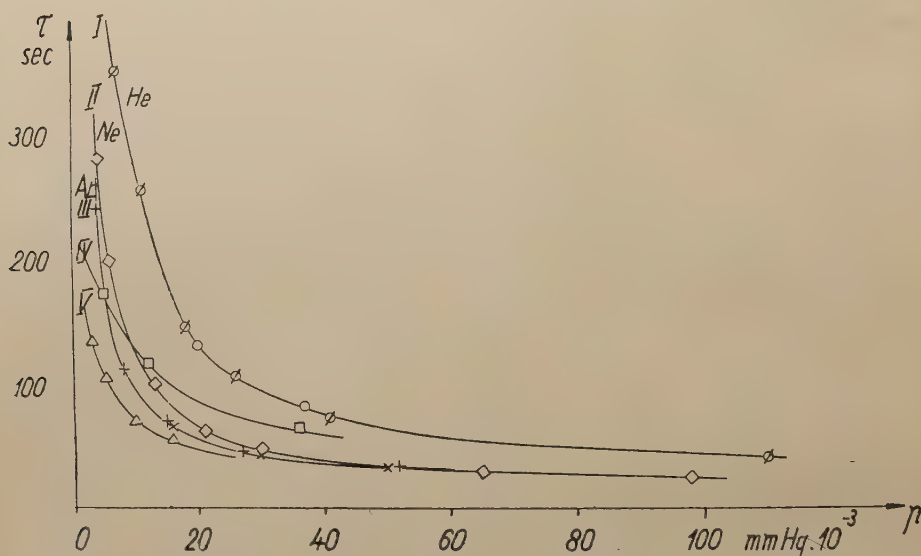


Fig. 4.

Es ist aus diesen Kurven klar, dass man mit diesem Manometer nur Tiefdruckmessungen (abhängig von der Gasart) bis etwa 0,03 mm hinauf ausführen kann. Im Gebiete von Drucken unterhalb $^1/_{1000}$ mm sind leider die Halbwertszeiten so gross, dass die Messung zeitraubend wird. Indessen ist auf diesem Gebiete die Empfindlichkeit am grössten, wie aus dem Vergleiche der Halbwertszeit für Druck „Null" (Auspumpen bis zum Klebevakuum bei Kühlung mit flüssiger Luft), mit den Halbwertszeiten für Drucke von einigen Tausendsteln, mm *Hg* hervorgeht. Ich muss hinzufügen, dass das Wort „Null" kein eigentliches, überhaupt erreichbares Hochvakuum darstellt, weil sich nach dem Auspumpen während der Messungen doch noch minimale Gasmengen in der Apparatur ansammeln. Das stammt davon, dass manche Teile der Apparatur wie die Mc. Leod — Rohrleitungen etc. nicht zur dauernden Aufrechterhaltung des vollständigen Hochvakuums behandelt werden konnten; auch waren die Schliffe und Hähne in der Apparatur nicht zu vermeiden. Die Halbwertszeit für vollständiges Vakuum würde natürlich noch grösser ausfallen.

Es ist natürlich, dass die Druck-Halbwertszeit-Charakteristiken für dieses Instrument, ähnlich wie bei Haber-Kerschbaum und Brüche, noch vom Molekulargewichte der Gase abhängig sind.

Die Kurven IV und V geben die Charakteristiken wieder, die ohne Kühlung gemessen wurden; der Einfluss der schweren Quecksilber- und Hahnfettdämpfe ist bei dem leichten *He* viel grösser als beim *A*.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen; die kleinen Schwankungen der Zimmertemperatur, die stattgefunden haben, übten keinen merklichen Einfluss auf die Messresultate aus. Der Aufbau der Kurve I (Abb. 4) wurde mit Hilfe von zwei zeitlich verschobenen Messreihen vollführt, was durch zwei Arten der Messpunkte (Kreise und schräg durchgestrichene Kreise) angedeutet ist. Dasselbe gilt für die Kurve III (zwei Arten von Kreuzen). Damit ist auch die gute Reproduzierbarkeit bewiesen.

Die Messungen mit *Ne* haben ergeben, dass bei grösseren Drucken (0,6 mm *Hg*) die Halbwertszeiten grösser, als die entsprechenden Zeiten bei *A* sind. Das ist ein Beweis dafür, dass bei grösseren Drucken viel kompliziertere Verhältnisse vorliegen und keine einfache Beziehung zum Molekulargewicht vorhanden ist; eine solche lässt sich nur für tiefe Drucke feststellen. Das ist aber kein Mangel, weil das Messgebiet sich nur auf die tiefen Drucke erstreckt.

Was die Genauigkeit der Messungen anbelangt, so ist es klar, dass sie sowohl vom Drucke wie auch vom Molekulargewicht der Gase in weiten Grenzen abhängig ist. Der Vergleich der Druck-Halbwertszeit-Charakteristiken des an dieser Stelle beschriebenen Manometers mit den entsprechenden Charakteristiken des Haber-Kerschbaumschen und des Brücheschen Flächenmanometers zeigt, dass die Empfindlichkeit der Messungen bei tiefen Drucken der des Flächenmanometers entspricht und grösser als diejenige des Quarzfadenmanometers ist. Der Grund dafür liegt in der Möglichkeit, sehr dünne Fäden anzuwenden, was bei dem Quarzfadenmanometer wegen des Auftretens von Oberschwingungen nicht zulässig ist; die Eigendämpfung wird bei dem Quarzfadenmanometer bei tiefen Drucken gross gegenüber der Gasdämpfung und damit die Empfindlichkeit klein.

Wie schon früher gesagt, ist bei Drucken von etwa 10^{-3} mm *Hg* und tiefer, die Gefahr des Auftretens von Pendelschwingungen ausser den Torsionsschwingungen schon ziemlich gross, und aus diesem Grunde sind besondere Vorrichtungen ratsam. Ich habe ein Solenoid mit Eisenkern verwendet, das derart unter dem Vibrator angebracht wurde, dass die Richtung der Achse des Magnetfeldes mit der Achse des Vibrators über-

einstimmte, was in Abb. 3 angedeutet ist. Nach der Anregung des Vibrators zu Torsionsschwingungen wird der Strom im Solenoid ausgeschaltet und die Messung schon ohne Magnetfeld ausgeführt.

§ 4.

Es ist keine einfache Aufgabe, die vollständige Theorie des Instrumentes zu entwickeln. Ich werde mich mit einigen theoretischen Ansätzen begnügen.

Die Grundlage bildet die Differentialgleichung der gedämpten elastischen Schwingung:

$$m \frac{d^2 S}{dt^2} + K \frac{dS}{dt} + \alpha^2 S = 0 .$$

K ist die Dämpfungskonstante; sie hängt ausser von der Gasdämpfung (K_{gas}) noch von der Eigendämpfung (K_{eigen}) ab. Es ist:

$$K = K_{gas} + K_{eigen} .$$

Wird die Gültigkeit dieser Gleichung vorausgesetzt, wird also die Dämpfung der Geschwindigkeit proportional angenommen, so erhalten wir durch Integration:

$$S = S_0 e^{-\frac{Kt}{2m}} \sin \omega t .$$

Die Abklingung der Amplitude ist durch den exponentiellen Faktor gegeben. Für die Zeit der Abklingung der Amplitude zur Hälfte (Halbwertszeit) gilt:

$$\tau = 2 \frac{m}{k} \ln 2 .$$

Für K_{gas} ergibt die von Haber und Kerschbaum entwickelte Theorie des Quarzfadenmanometers die Beziehung: $K_{gas} = \text{const.} \sqrt{\mu}\, p$ (μ Molekulargewicht, p Druck). Wegen der Ableitung derselben sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Es ist natürlich a priori wahrscheinlich, dass die Theorie von Haber und Kerschbaum nur als eine grobe Annäherung gelten kann, indem die Ableitung der H.-K.-Formel eine „unendlich dünne, ebene, völlig spiegelnde Platte, welche nur von gleich schnellen Teilchen und nur in der Bewegungsrichtung völlig elastisch gestossen wird" voraussetzt: es ist

also für das Aufrechterhalten der Formel eine der freien Weglänge der Moleküle gegenüber kleine Dicke des Fadens notwendig.

Aus der Annahme, dass diese Abhängigkeit näherungsweise auch bei dem hier beschriebenen Manometer erfüllt ist, ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau} = C\sqrt{\mu}\,p + \frac{1}{\tau_0},$$

wo C und τ_0 Konstanten sind. Das stellt eine hyperbolische Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Druck dar. Setzen wir noch einfachheitshalber $C\sqrt{\mu} = a$ und $\frac{1}{\tau_0} = b_0$ so wird:

$$\frac{1}{\tau} = ap + b_0,$$

und: $$\tau = \frac{1}{ap + b_0}.$$

Es wäre prinzipiell möglich, die Konstante b_0 (also τ_0) direkt aus der Beobachtung zu ermitteln, denn die physikalische Bedeutung der Konstanten τ_0 ist ja die Halbwertszeit bei vollständigem Auspumpen der Apparatur; wie gesagt, habe ich aber einen solchen Grad des Vakuums nicht erreicht, deswegen wurde folgendes Verfahren angewandt: Die Konstanten a und b_0 wurden aus den Messungen für Argon bei geeigneter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und dann eine den Versuchswerten am besten angepasste Hyperbel konstruiert, die durch die zweiparametrige Formel $\frac{1}{ap + b}$ dargestellt ist.

Diese mit den so ermittelten Konstanten konstruierte Hyperbel ist auf der Abb. 5, Kurve III dargestellt (Kurve II empirisch). Man sieht, dass die feinerem Züge der Abhängigkeit des Druckes von der Halbwertszeit durch die einfache zweiparametrige Formel nicht genau darstellbar sind.

Die weitere Aufgabe der Prüfung war, mit diesen Konstanten die Hyperbel für Helium zu berechnen und mit den Versuchsergebnissen zu vergleichen. Die Konstante b_0 ist nämlich universell (natürlich für das gegebene schwingende System) und die Konstante $a = C\sqrt{\mu}$, also daraus die schon universelle Konstante C berechenbar. Die „theoretische" Heliumkurve ist als Kurve IV in derselben Abbildung dargestellt. Der Vergleich dieser „theoretischen" Heliumkurve mit der aus den Ver-

suchswerten erschlossenen (Kurve I), ergibt, dass diese Theorie nur als erste, grobe Annäherung gelten kann.

Natürlich wäre es auch möglich, eine bessere Approximation zu erhalten, wenn man die allgemeinere Form der hyperbolischen Abhängigkeit $y = \frac{ax+b}{cx+d}$ voraussetzte. Dies wäre aber nicht zweckmässig, da die Theorie nur eine zweiparametrige Formel ergibt und der physikalische Sinn der Konstanten nicht klar wäre. Der Weg, eine empirische Formel aufzustellen, bleibt natürlich auch offen, sowie der einer genaueren theoretischen Untersuchung des Instrumentes.

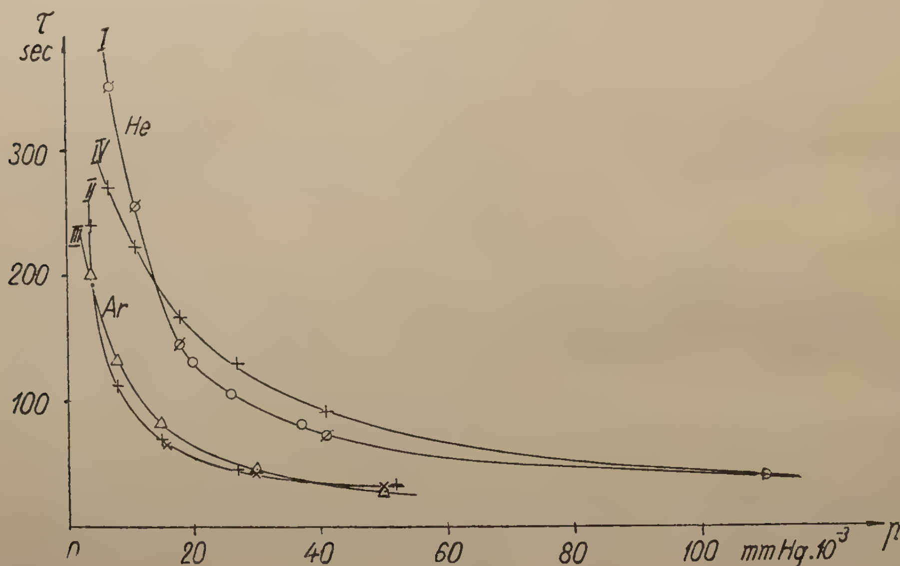


Fig. 5.

Die Arbeit wurden im II Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Lwów ausgeführt. Dem Herrn Prof. Dr. Cz. Reczyński spreche ich für das ständige Interesse meinen besten Dank aus.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht auch dem Glasbläser Herrn M. Szymański für das bereitwillige Entgegenkommen allen meinen Erfordernissen auf dieser Stelle zu danken.

II Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 22. März 1935.

M. Jeżewski i M. Mięsowicz

Über die Leitfähigkeit mesomorpher Körper in nematischer Phase.

O przewodnictwie ciał mesomorficznych w fazie nematycznej[1]).

Streszczenie.

Przewodnictwo czystych ciał w fazie nematycznej nie było jeszcze dokładnie badane. The Svedberg[4]) badał przewodnictwo tych ciał lecz z domieszkami elektrolitów. Autorowie niniejszej pracy mieli na celu zbadanie cieczy anizotropowych w stanie możliwie czystym, aby uzupełnić badania Svedberga. Zbadano przedewszystkiem przewodnictwo paraazoksyanizolu i paraazoksyfenetolu dla prądu stałego, jego własności oraz wpływ na nie napięcia i pola magnetycznego. Następnie opracowano metodę mierzenia przewodnictwa ciał półprzewodzących prądem wysokiej częstości (rzędu 10^5 na sek), przyczem badane ciało może być jednocześnie poddawane działaniu stałego pola elektrycznego oraz magnetycznego. Stwierdzono wzrost przewodnictwa badanych ciał w polu magnetycznem podłużnem, zmniejszenie zaś w polu magn. poprzecznem. Jednoczesne stałe silne pole elektryczne zmienia wielkość tych zjawisk. Wzrastające pole elektryczne wywołuje zmniejszenie się wpływu pola magnetycznego podłużnego. Natomiast wpływ pola magnetycznego poprzecznego z początku wzrasta, osiąga maximum, aby maleć znów potem aż do zera.

Obserwowane fakty można wytłumaczyć przyjmując, że drobiny ciał nematycznych są nietylko dielektrycznie i diamagnetycznie anizotropowe, lecz posiadają również stałe momenty elektryczne. Kierunki osi

najmniejszej stałej dielektrycznej, najmniejszej zdolności magnetycznej oraz osi momentu w przybliżeniu są identyczne. Działanie obcych pól wywiera więc odpowiednie działania kierujące na drobiny. Prócz tego trzeba przyjąć, że i ściany naczynia wywierają siły kierujące, starające się ustawić osi drobin równolegle do powierzchni ścian. Tarcie jonów zmienia się w zależności od orjentacji drobin, i stąd pochodzą obserwowane zjawiska.

Kraków, Zakład Fizyki Akademji Górniczej.

Rękopis otrzymany dn. 25 marca 1935.

---

1. Es ist bekannt, dass mesomorphe Körper in nematischer Phase (nach der Terminologie von G. Friedel[2])), früher flüssige Kristalle genannt, optische, elektrische und magnetische Anisotropie aufweisen, die zum Gegenstand zahlreicher Arbeiten wurde[3]). Infolge starker diamagnetischer Anisotropie der Moleküle sind die physikalischen Eigenschaften der erwähnten Körper von der Intensität und Richtung des magnetischen und elektrischen Feldes, in welchem sie sich befinden, abhängig. Auch die Leitfähigkeit weist dieselbe Abhängigkeit auf. Die ersten Studien über die Leitfähigkeit der Körper in nematischer Phase sind von The Svedberg ausgeführt worden[4]). The Svedberg untersuchte die Leitfähigkeit der anisotropen Flüssigkeiten mit Zusatz von Elektrolyten, nicht aber die Leitfähigkeit reiner flüssiger Kristalle. In einer ausführlichen Arbeit hat er sehr eingehende und genaue Messungen der Leitfähigkeit ausgeführt und hat viele interessante Erscheinungen entdeckt, die erst jetzt, dank dem heutigen Stand der Kenntnisse, gehörig beleuchtet werden können.

Einige qualitative Beobachtungen über dieses Thema sind in der Arbeit von W. Kast veröffentlicht worden[5]).

Wir haben eine Reihe von Versuchen mit möglichst reinen flüssigen Kristallen vorgenommen, um unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete zu ergänzen und die Ergebnisse im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen in anisotropen Flüssigkeiten zu erklären. Es wurden Messungen der Leitfähigkeit der zwei typischen Vertreter derjenigen Körper, die nematische Phase aufweisen, nämlich des p-Azoxyanisols und p-Azoxyphenetols, ausgeführt und zwar mit Gleichstrom und Wechselstrom, im magnetischen, im elektrischen Felde und bei gleichzeitiger Wirkung beider Felder.

2. Für Messungen mit Gleichstrom diente ein prismatisches Widerstandsgefäss aus Messing in Gestalt eines Kondensators (Fig. 1). In der Mitte des Messingtroges *a*, der eine Elektrode bildete, befand sich als zweite Elektrode eine Messingplatte *b*, die mittels einer entsprechend geschliffenen Glasplatte *c* in konstanter Lage gehalten wurde. Die Glasplatte verhinderte gleichzeitig die Ausbildung der Stromlinien am Rande der Platte, wo sie in anderen Richtungen als im übrigen Teil des Widerstandsgefässes verlaufen müssten. Die Entfernung der mittleren Platte von den Gefässwänden betrug 2 mm.

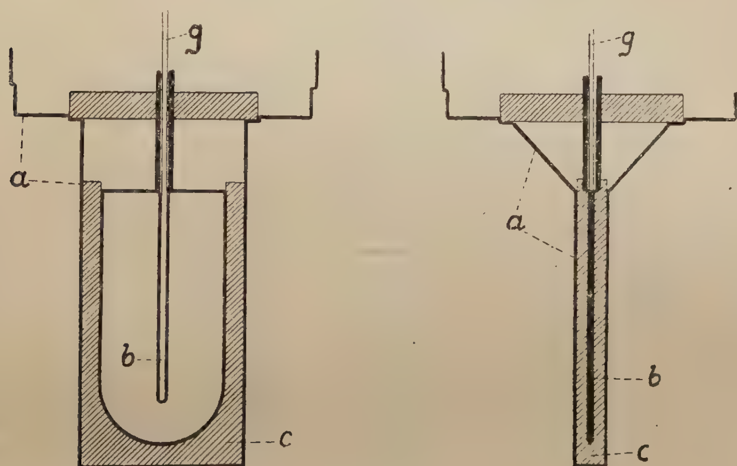


Fig. 1.

Die Einzelheiten der Apparatur sind in der vorläufigen Mitteilung, die in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden ist [1]), beschrieben.

Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, mit p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol ausgeführt. Diese Verbindungen wurden von Kahlbaum-Schering bezogen und einige Male aus reinem Benzol auskristallisiert.

Nach Füllen des Gefässes mit dem zu untersuchenden Körper und Erreichung genügend hoher Temperatur wurde der Stromkreis geschlossen. Das Galvanometer zeigte immer im ersten Moment einen grossen Ausschlag, der allmählich abnahm. Die Leitfähigkeit für Gleichstrom nahm also auch ab. Das ist die bekannte Erscheinung, die in flüssigen und festen Dielektriken beobachtet wurde. Der stationäre Zustand in nematischen Körpern stellt sich nach mehreren Stunden ein. Wir haben unsere Versuche gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass die unter-

suchten Körper unter Spannung die ganze Nacht stehen gelassen und erst am folgenden Tag Messungen vorgenommen wurden.

Der Strom ist anfänglich vielfach grösser als im stationären Zustand. Wie gross die Leitfähigkeit im ersten Moment ist, können wir nicht beobachten, weil der Strom vom ersten Moment an so schnell abnimmt, dass das gewöhnliche Galvanometer ein zu träges System für diese Beobachtung besitzt. Der Strom im stationären Zustand ist nicht der Spannung proportional. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der an den Elektroden angelegten Spannung ist in Tabelle I und Fig. 2 angegeben (für p-Azoxyanisol bei der Temp. 121,0° *C*).

Tabelle I.

p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° *C*		
Spannung an den Elektroden in Volt	Intensität des elektr. Feldes in Volt/cm	Intensität des Stromes in Amp.
10	50	$0{,}097 \times 10^{-5}$
40	200	$0{,}30 \times 10^{-5}$
80	400	$0{,}62 \times 10^{-5}$
120	600	$0{,}90 \times 10^{-5}$
200	1000	$1{,}33 \times 10^{-5}$
400	2000	$2{,}04 \times 10^{-5}$

Der Wert des Stromes im stationären Zustand schwankte bei verschiedenen Proben der untersuchten Substanzen in den Grenzen von 20%. Bei ein und derselben Probe schwankte der Strom in dem grossen Zeitraum, in welchem die Messungen ausgeführt wurden (mehrere Wochen), bis ca. 5%. Während der Zeit, die zur Messung des Einflusses des magnetischen Feldes nötig war (einige Stunden), überschritten die Schwankungen des stationären Stromes nicht 2%. Die Konstanz des stationären Stromes ist vor allem durch die Konstanz der Temperatur bedingt. Der Strom ist stark von der Temperatur abhängig. Die Tabelle II gibt die Abhängigkeit des Stromes im p-Azoxyanisol von der Temperatur bei einer Spannung von 10,5 Volt an.

Das magnetische Feld hat sowohl im stationären als auch im nichtstationären Zustand einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Der Einfluss ist von der Richtung des magnetischen Feldes gegen die Wände des Widerstandsgefässes abhängig. Wir werden immer im folgenden ein zu den

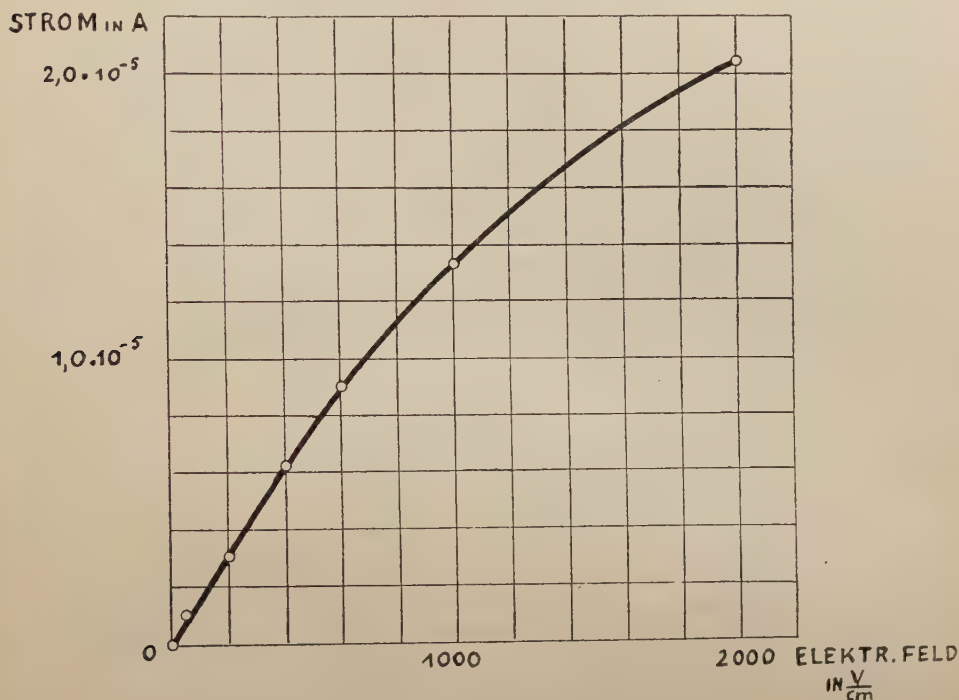


Fig. 2.

p-Azoxyanisol. Temp. 121° *C*.

Tabelle II.

Temperatur	Strom in Amp.
121,2° *C*	$0{,}87 \times 10^{-6}$
124,5°	$0{,}98 \times 10^{-6}$
128,1°	$1{,}26 \times 10^{-6}$
132,3°	$1{,}83 \times 10^{-6}$

Wänden senkrechtes, also zu den Stromlinien paralleles Feld das longitudinale Feld nennen. Ein Feld, dessen Linien parallel zur Wand, also senkrecht zu den Stromlinien verlaufen, nennen wir transversales Feld.

Der Einfluss des longitudinalen und des transversalen Feldes auf die Leitfähigkeit ist in hohem Grade von der angelegten Spannung abhän-

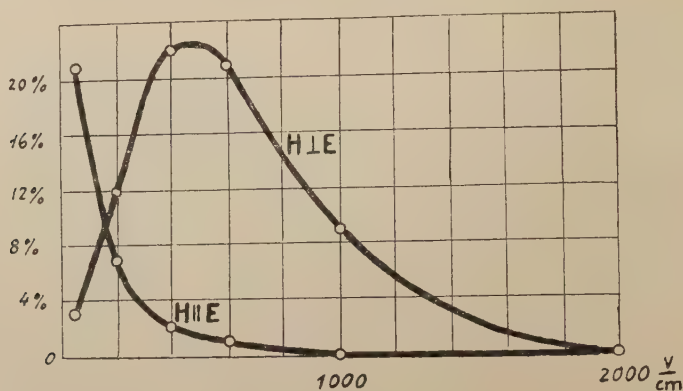


Fig. 3.

p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° *C*. $H = 2400$ Gauss.

Tabelle III.

Elektrodenspannung in Volt	Intensität des elektr. Feldes in Volt/cm	Zunahme des Stromes im longitudinalen magn. Felde 2400 Gauss in Prozenten	Abnahme des Stromes im transversalen magn. Felde 2400 Gauss in Prozenten
p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° *C*			
10	50	21	3
40	200	7	12
80	400	2	22
120	600	1	21
200	1000	0	9
400	2000	0	0
p-Azoxyphenetol. Temp. 140,0° *C*			
10	50	35	3
40	200	30	7
80	400	25	28
120	600	6	20
200	1000	0	2
400	2000	0	0

gig. Bei kleinen Spannungen von z. B. 10 Volt ruft das longitudinale magnetische Feld (2400 Gauss) z. B. im p-Azoxyanisol eine grosse Zunahme des Stromes, die ca. 20% beträgt, hervor, das transversale Feld dagegen — eine kleine Abnahme (ca. 3%). Bei wachsender Spannung ändern sich die Verhältnisse allmählich. Die Änderung des Stromes im longitudinalen Felde nimmt mit zunehmender Spannung ab, im transversalen — zu. Bei ungefähr 160 Volt/cm sind beide Effekte gleich gross (Fig. 3). Bei noch höheren Spannungen nehmen beide ab, sodass bei 2000 Volt/cm weder das longitudinale noch das transversale Feld einen merklichen Effekt hervorruft. Die Tabelle III enthält die Zahlenangaben.

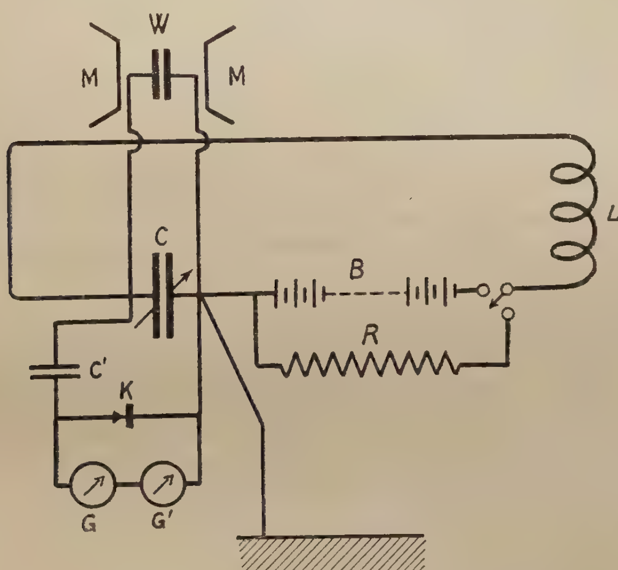


Fig. 4.

3. Die Messungen mit Wechselstrom sind mittels einer entsprechend angepassten Resonanzmethode ausgeführt worden. Wir haben die bekannte Eigenschaft des Resonanzkreises ausgenutzt, dass ein parallel zum Kondensator eingeschalteter Widerstand die Resonanzkurve herabsetzt. Der Resonanzkreis kann mit bekannten Widerständen kalibriert werden, und man kann dann aus der Höhe der Resonanzkurve unmittelbar auf die Grösse des parallelgeschalteten Widerstandes schliessen. Es bietet sich nur eine Schwierigkeit: die benutzten Substanzen sind schlechte Leiter und der Resonanzkreis ist desto unempfindlicher, je grösser die parallel eingeschalteten Widerstände sind. Man muss also den Resonanz-

kreis in solcher Weise wählen, dass er für so grosse Widerstände, wie sie die benutzten Körper im Widerstandsgefäss besitzen, genug empfindlich ist. Es erwies sich, dass das möglich ist, nur muss man im Resonanzkreise eine genügend grosse Impedanz wählen. In unserer Anordnung war der Resonanzkreis in folgender Weiss gebaut (Fig. 4): eine Spule L von 300 Windungen war in Serie mit einem veränderlichen Drehkondensator C von Spindler u. Hoyer (Kapazität 100—300 $\mu\mu$ F) geschaltet. Der Kreis war mit der Wellenlänge 3300 m in Resonanz. Parallel zum veränderlichen Kondensator wurde eine sehr kleine Kapazität C' (zwei Metallplatten von 11 cm^2 Oberfläche in einer Entfernung von 0,7 cm) in Serie mit einem kleinen Kuprit-Element K geschaltet. Der gleichgerichtete Strom floss durch ein Edelmannsches Saitengalvanometer G und durch ein in Serie geschaltetes grosses Siemens sches Spiegelgalvanometer G'. Man konnte die Kapazität des Drehkondensators mittels einer Kurbel und einer entsprechenden Übertragung aus der Entfernung von ca. 2 m ändern. Das Saitengalvanometer diente zur schnellen Einstellung des Kreises auf Resonanz, das Spiegelgalvanometer dagegen zum Vergleich der Stromintensitäten bei der Resonanz. Parallel zum Drehkondensator C wurde das Widerstandsgefäss W mit der zu untersuchenden Substanz geschaltet.

Der Resonanzkreis wurde in folgender Weise kalibriert: man schaltete verschiedene Widerstände von einigen hunderttausend Ohm bis mehreren Millionen Ohm parallel zum Drehkondensator und stellte jedesmal den Kreis auf Resonanz ein. Wenn als Abszisse der Widerstand, als Ordinate die Höhe der Resonanzkurve aufgetragen wird, erhält man die Kalibrierungskurve. Wenn dann ein unbekannter Widerstand eingeschaltet wurde, konnte man aus dem Ausschlag des Galvanometers bei der Resonanz aus der Kalibrierungskurve sofort die Grösse des parallelgeschalteten Widerstandes ablesen.

Zur Kalibrierung dienten Radiowiderstände, die aus einer leitenden Schicht auf Porzellanröhrchen gebildet waren. Solche Widerstände zeigen keinen Skin-Effekt und haben eine so kleine Induktivität, dass diese vernachlässigt werden kann. Die Widerstände wurden mit Gleichstrom gemessen. Zwar ist die Grösse so gebauter Widerstände von der Temperatur abhängig, jedoch ist die Konstanz der Zimmertemperatur in unserem Falle hinreichend.

Der Sender wurde mit der Dreielektrodenröhre gesteuert. Die Anodenspannung wurde von einer kleinen Klingelfussschen Akkumulatorenbatterie geliefert. Trotz der grossen Konstanz der Heiz- und Anodenspannung änderte sich langsam die Amplitude der emittierten Welle. Um die Kalibrierungskurve auch weiterhin geltend zu erhalten, musste

man von Zeit zu Zeit die Koppelung der Kreise so korrigieren, dass der Resonanzpunkt ohne parallelgeschalteten Widerstand in derselben Höhe zu liegen kam. Die Genauigkeit der Methode ist von der Grösse des gemessenen Widerstandes abhängig. Bei Widerständen der von uns benutzten Körper betrug die Genauigkeit 1%.

Man konnte in den Resonanzkreis eine Akkumulatorenbatterie *B* oder einen Manganinwiderstand *R* (Fig. 4) von gleicher Impedanz einschalten. Auf solche Weise konnte man die Grösse des Wechselstromwiderstandes des Körpers mit dem Widerstand desselben vergleichen, wenn er sich unter Spannung befand.

Das Gefäss befand sich, wie in den Versuchen mit Gleichstrom, zwischen den Polen des Elektromagneten *M*. Wir konnten also den Wechselstromwiderstand der untersuchten Körper im konstanten elektrischen Felde oder im magnetischen Felde, oder bei gleichzeitiger Einwirkung beider Felder messen.

Aus zahlreichen Messungen ergibt es sich, dass die Gleichstromleitfähigkeit im stationären Fall kleiner ist als die Wechselstromleitfähigkeit. Das Wechselstromleitvermögen der Proben, welche zu endgültigen Messungen benutzt wurden, betrugen:

p-Azoxyanisol $4{,}42 \times 10^{-9}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei $121{,}0^0\ C$

p-Azoxyphenetol $2{,}60 \times 10^{-9}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei $140{,}0^0\ C$

Die Wechselstromleitfähigkeit zeigt keine zeitliche Abhängigkeit. Das konstante elektrische Feld ruft eine langsame Abnahme der Wechselstromleitfähigkeit hervor. Die Kurve, die dieses Absinken in Abhän-

Tabelle IV.

p-Azoxyanisol. Temp. $121{,}0^0\ C$		
Konstantes elektr. Feld in Volt/cm	Wechselstrom-leitvermögen	Wechselstrom-leitfahigkeits-abnahme in Prozenten
0	$4{,}42 \times 10^{-9}$	0
400	$3{,}00 \times 10^{-9}$	32
600	$2{,}64 \times 10^{-9}$	40
1000	$2{,}32 \times 10^{-9}$	48
2000	$2{,}13 \times 10^{-9}$	52

gigkeit von der Zeit darstellt, ist der Kurve der zeitlichen Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit ähnlich. Nach Ausschalten des konstanten elektrischen Feldes kehrt der Widerstand langsam zu dem früheren Wert zurück. Die Zeit, die dazu nötig ist, ist von der Grössenordnung einiger Stunden. Die Wechselstromleitfähigkeitsabnahme ist von der angelegten konstanten Spannung abhängig. Die Tabelle IV gibt diese Abhängigkeit für p-Azoxyanisol an.

Das longitudinale magnetische Feld ruft eine Zunahme der Wechselstromleitfähigkeit hervor, die mit der zunehmenden Intensität des magnetischen Feldes wächst. Im einem Feld von etwa 1800 Gauss wächst der Effekt schon nicht mehr weiter. Es ist offenbar, dass ein Sättigungszustand erreicht ist. Die Tabelle V gibt die diesbezüglichen Zahlen an.

Tabelle V.

p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° *C*	
Intensität des magnetischen Feldes in Gauss	Wechselstromleitfähigkeitszunahme in Prozenten
450	23
900	27
1400	29
1850	30
2350	30
3400	30

Weitere Messungen wurden immer bei der Intensität 2400 Gauss des magnetischen Feldes ausgeführt.

Das transversale magnetische Feld ruft eine Abnahme der Wechselstromleitfähigkeit hervor. Ein konstantes elektrisches Feld hat einen grossen Einfluss auf die Änderung der Wechselstromleitfähigkeit im magnetischen Felde. Mit wachsendem elektrischem Felde nimmt der Effekt des longitudinalen magnetischen Feldes ab, der des transversalen magnetischen Feldes nimmt dagegen zu. Bei der Spannung von etwa 80 Volt (Feldstärke 400 Volt/cm) sind beide Effekte gleich. Bei Spannungen über 80 Volt nehmen die beiden Effekte ab. Die Tabelle VI gibt die Resultate an.

Tabelle VI.

Spannung an den Elektroden in Volt	Intensität des elektrischen Feldes in Volt/cm	Die Wechselstromleitfähigkeitszunahme im longitudinalen magnetischen Felde 2400 Gauss in Prozenten	Die Wechselstromleitfähigkeitsabnahme im transversalen magnetischen Felde 2400 Gauss in Prozenten
p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° C			
10	50	28	0
40	200	15	3
80	400	10	10
120	600	1	9
200	1000	0	7
400	2000	0	0
p-Azoxyphenetol. Temp. 140,0° C			
10	50	38	0
40	200	28	4
80	400	13	14
120	600	4	12
200	1000	2	2
400	2000	1	0

Wenn man allmählich vom longitudinalen zum transversalen magnetischen Felde übergeht, ändert sich der Effekt auch allmählich, in der Weise, dass der Effekt $\Delta\lambda_\alpha$ bei einem Winkel α zwischen den magnetischen Linien und der Stromlinien durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\Delta\lambda_\alpha = \Delta\lambda_{\parallel} \cos^2\alpha + \Delta\lambda_{\perp} \sin^2\alpha.$$

Die Tabelle VII gibt einen Vergleich des beobachteten und des nach obiger Gleichung berechneten Effektes des magnetischen Feldes bei der Spannung von 80 Volt zwischen den Elektroden an.

4. Alle auf den ersten Blick komplizierten Erscheinungen kann man sehr gut auf Grund der schon vorher von einem von uns angenommenen Hypothese, die zum Erklären der dielektrischen Eigenschaften

Tabelle VII.

p-Azoxyanisol. Temp. 121,0° C. $H = 2400$ Gauss.

Winkel zwischen magn. Linien und Stromlinien	Leitfähigkeitsänderung in Prozenten	
	beobachtet	berechnet
0°	+ 10.0	+ 10,00
15°	+ 8,6	+ 8,66
30°	+ 5,0	+ 5,00
45°	0	0
60°	— 4,8	— 5,00
75°	— 8,5	— 8,66
90°	— 10,0	— 10,00

diente, verstehen [6]). Die Hypothese ist die folgende: die Moleküle der Körper in nematischer Phase sind stark diamagnetisch und dielektrisch anisotrop. Ihre magnetische und dielektrische Eigenschaften sind annähernd durch Rotationsellipsoide dargestellt. Jedes Molekül hat auch ein konstantes elektrisches Moment. Die Achse des kleinsten Diamagnetismus, der kleinsten Dielektrizitätskonstante und die Achse des Dipols fallen zusammen. Sie sind starr mit dem Molekül verbunden. Diese gemeinsame Achse (die auch mit der optischen Achse zusammenfällt) werden wir kurz die Molekülachse nennen. Ein konstantes elektrisches oder magnetisches Feld übt ein Kräftepaar auf das Molekül aus, das die Molekülachse in parallele Stellung zu den Feldlinien zwingt. Auch die Wände des Gefässes, wie das aus verschiedenen Arbeiten bekannt ist, üben Kräftepaare auf die Moleküle aus, indem sie deren Achsen zur parallelen Einstellung zur Wand zwingen. Deswegen sind die Achsen der Moleküle, die sich in der Nähe der Wände befinden, in Abwesenheit des elektrischen und magnetischen Feldes parallel zu den Elektroden eingestellt. Die Reibung, die die Ionen innerhalb der Flüssigkeit erfahren, ist von der Bewegungsrichtung relativ zur Richtung der Achsen der Moleküle abhängig. Oder kann man sagen, dass die Leitfähigkeit der Flüssigkeit von der Einstellung der Molekülachsen gegen die Stromlinien abhängig ist. Die Reibung ist kleiner, wenn die Molekülachsen parallel zu den Stromlinien, grösser, wenn sie senkrecht dazu eingestellt sind.

Um die beobachteten Erscheinungen leicht zu verstehen, muss man stets daran denken, dass ein elektrisches und magnetisches Feld denselben Effekt hervorrufen: parallele Einstellung der Molekülachsen zu den Feldlinien. Wenn also das elektrische und magnetische Feld parallel sind,

addieren sich die Wirkungen beider Felder. Wenn aber das elektrische Feld senkrecht zum magnetischen Feld gerichtet ist, zwingt das eine Feld die Molekülachsen zur senkrechten Stellung zu den Linien des anderen Feldes. Zu den Wirkungen der Felder schliessen sich noch die Wandkräfte an, die auf ziemlich grosse Entfernungen wirksam sind. Wenn die zwei gegenüberstehenden Wände genug nahe sind, ist die Mehrzahl der Molekülachsen in Abwesenheit der Felder zu den Wänden parallel eingestellt. Nur ein kleines Prozent hat andere Richtungen. Dies war bei unseren Versuchen, in welchen die Wände sich in einer Entfernung von 2 mm befanden, der Fall.

Das transversale magnetische Feld muss also nur einen kleinen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben, weil es nur den Wandkräften Hilfe leistet. Tatsächlich ist die Leitfähigkeit im transversalen magnetischen Felde nur um wenige Prozente kleiner als in Abwesenheit des Feldes. Das longitudinale magnetische Feld zwingt die Molekülachsen zur senkrechten Einstellung zu den Gefässwänden. Sie stellen sich in der Richtung der Resultierenden ein. Mit zunehmender Intensität des Feldes nimmt die Leitfähigkeit zu. Von ungefähr 1800 Gauss an hört die Leitfähigkeit auf, sich zu ändern. Praktisch sind alle Moleküle schon mit ihren Achsen senkrecht zu den Gefässwänden eingestellt. Der Effekt erreicht die Sättigung.

Das elektrische Feld (das natürlich nur longitudinal sein kann) sollte denselben Effekt hervorrufen, sollte also die Leitfähigkeit vergrössern. Das können wir aber nicht beobachten, weil das elektrische Feld einen zweiten Effekt hervorruft, der den ersteren übersteigt. Das elektrische Feld treibt nämlich die positiven Ionen in einer Richtung, die negativen in der anderen; infolgedessen entstehen Raumladungen in der Nähe der Elektroden, die der Polarisation ähnlich wirken. Man beobachtet eine allmähliche Abnahme des Stromes. Auch der Wechselstrom nimmt im konstanten elektrischen Feld ab infolge des Fortschaffens der Ionen aus zentralen Teilen, die zwischen den Elektroden liegen. Diese Wirkung ist grösser, als die Zunahme der Leitfähigkeit zufolge der Orientierung der Moleküle.

Dass die Moleküle wirklich durch das elektrische Feld orientiert sind, kann man aus den Erscheinungen beurteilen, die im gleichzeitigen elektrischen und magnetischen Felde hervortreten. Mit zunehmendem elektrischen Felde nimmt nämlich der Einfluss des longitudinalen magnetischen Feldes allmählich ab. Z. B. für p-Azoxyanisol übt im Feld von 1000 Volt/cm das longitudinale magnetische Feld keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit aus. Es ist klar, dass mit Rücksicht auf eine allmähliche Orientierung der Moleküle im wachsenden elektrischen Felde, das magne-

tische Feld eine abnehmende Wirkung ausüben muss. In einem so starkem elektrischen Felde, in welchem alle Moleküle senkrecht zu den Wänden orientiert sind, kann das longitudinale magnetische Feld keinen Effekt hervorrufen.

Das transversale magnetische Feld ruft, wie oben erwähnt, in Abwesenheit des elektrischen Feldes einen sehr kleinen Effekt hervor. Es verstärkt nur die Wirkung der Gefässwände. Wenn man ein konstantes elektrisches Feld einschaltet, werden die Molekülachsen in der Richtung der resultierenden Kräfte eingestellt, die aus den Kräften des elektrischen Feldes und den von den Wänden herrührenden Kräften zusammengesetzt sind. Das transversale magnetische Feld richtet sie parallel zur Wand zurück. Die Leitfähigkeit nimmt ab. Im wachsenden elektrischen Felde nimmt der Winkel zwischen Molekülachsen (nach Einstellung derselben) und der Wand zu. Wenn er 90° beträgt (im Feld von ca 500 Volt/cm). erreicht der Effekt sein Maximum. Ein noch stärkeres elektrisches Feld übt so starke Kräfte auf die Moleküle aus, dass das transversale magnetische Feld von 2400 Gauss schon keine zur Wand parallele Einstellung hervorrufen kann. Der Effekt nimmt allmählich ab, um sich asymptotisch der Null zu nähern. In einem sehr starken elektrischen Felde übt weder ein longitudinales noch ein transversales (nicht zu starkes) magnetisches Feld einen Einfluss auf die Leitfähigkeit aus *).

Andere Effekte, die von uns in anisotropen Flüssigkeiten beobachtet wurden, beweisen auch, dass das elektrische Feld annähernd dieselbe Orientierung der Moleküle wie das magnetische hervorruft. So nimmt die Dielektrizitätskonstante im longitudinalen magnetischen wie auch im elektrischen Felde ab. Das transversale magnetische Feld ruft eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante der nematischen Körper, die sich im longitudinalen elektrischen Felde befinden [7]) hervor.

Auch der thermische Effekt des magnetischen Feldes in nematischen Flüssigkeiten zeigt denselben gegenseitigen Einfluss des magnetischen und elektrischen Feldes [8]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Leitfähigkeit der mesomorphen Körper in nematischer Phase mit Gleichstrom gemessen und der Einfluss der Spannung und magnetischen Feldes auf dieselbe untersucht.

---

*) Ein genügend starkes transversales magn. Feld ruft immer die Änderung der Leitfähigkeit hervor.

2. Es wurde die Leitfähigkeit derselben Körper auch mit Wechselstrom und der Einfluss des elektrischen und magnetischen Feldes auf sie untersucht.

3. Die beobachteten Erscheinungen wurden durch die Annahme erklärt, dass jedes Molekül der nematischen Körper ausser magnetischer und dielektrischer Anisotropie ein konstantes elektrisches Moment besitzt. Auf die Moleküle der nematischen Körper werden Kräfte von den Gefässwänden, vom elektrischen und magnetischen Feld ausgeübt. Die Kräfte, die von der Wand herrühren, zwingen die Molekülachsen, sich parallel zur Wand einzustellen, die Kräfte des elektrischen und magnetischen Feldes dagegen zwingen zur Einstellung in der Richtung der Feldlinien. Von der Richtung der Molekülachsen ist die Reibung der Ionen, also auch die Leitfähigkeit, abhängig.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. M. Jeżewski i M. Mięsowicz. Acta Phys. Pol. *3,* 279, 1934.
2. G. Friedel, Ann. de Physique, *18,* 274, 1922.
3. F. Stumpf, Jahrb. der Radioakt. und Elektronik, *15,* 1, 1918.
   W. Voigt. Physik Zeitschr. *17,* 76, 128, 152, 305, 1916.
   Zeitschr. für Kristallographie (Flüssige Kristalle). *79,* H. 1/4. 1931.
4. The Svedberg, Ann. der Physik, *44,* 1121, 1914; *49,* 437, 1916.
5. W. Kast. Ann. der Phys. *73,* 145, 1924.
6. M. Jeżewski. Comptes Rendus des Séances de la Société Polon. de Physique, *4,* 167, 1929.
7. M. Jeżewski. Zeitschr. für Physik. *51,* 159, 1928; *52,* 878, 1929.
8. M. Mięsowicz und M. Jeżewski. Physik. Zeitschr. *36,* 107, 1935.

Physikalisches Institut der Bergakademie, Kraków.

Eingegangen am 25. März 1935.

Alojzy Kotecki.

Contribution à la question des caractéristiques de l'arc électrique.

Przyczynek do zagadnienia charakterystyki łuku elektrycznego.

Streszczenie.

Przeprowadzono obserwacje nad łukiem elektrycznym w powietrzu między elektrodami jednakowemi oraz różnemi z miedzi, żelaza, glinu i węgla w obszarze natężeń prądu od 1—20 amp. przy odstępie elektrod od 1—5 mm. Z powodu wysokiej temperatury materjał elektrodowy utlenia się, często topnieje, paruje lub sublimuje; nieraz wielkie cząstki zostaną wyrzucone do przestrzeni rozładowania, uderzają w drugą elektrodę i wtapiają się; przenoszenie materjału może być jedno lub dwustronne. Analiza wyglądu elektrod i osadu na ich powierzchni oraz fotografje widm łuków pozwoliły ustalić pewną prawidłowość przebiegu charakterystyk łuku $[e = f\,(1/i)]$ i ująć otrzymane wyniki badań w jednolite prawa. Przebieg charakterystyk łuków o elektrodach różnych zależy zasadniczo od materjału anody; spostrzegane odchylenia mają raczej charakter pozorny, albowiem występują naogół pod wpływem osadzonego na danej elektrodzie materjału elektrody przeciwnej. Istniejące równania, które służą niektórym badaczom do wyrażenia charakterystyki łuku w określonym obszarze, należy traktować tylko jako bardzo proste równania interpolacyjne, otrzymane z pomiarów, bez uzasadnienia teoretycznego. Decydujący wpływ materjału anody na przebieg charakterystyk, jaki się obserwuje przy łukach o elektrodach różnych, budzi pewne zastrzeżenia przeciw głębszej wartości teorji Simona, w myśl której przyjmuje się temperaturę ujem-

nego krateru i jego wielkość za miarodajne czynniki, określające wielkość napięcia elektrodowego, jakie przy danem natężeniu prądu istnieć powinno.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 27 marca 1935.

Nous avons étudié les arcs électriques jaillissant dans l'air entre électrodes identiques et électrodes différentes de cuivre, de fer, d'aluminium et de charbon. Les électrodes métalliques de 10 mm de diamètre et celles de charbon de 11 mm de diamètre étaient disposées horizontalement et leurs extrémités étaient plates. Le courant utilisé était le courant continu de ville (tension 220 volts).

Les caractéristiques des arcs mentionnés plus haut avaient déjà été étudiées par différents auteurs; elles présentent pourtant des discordances considérables. C'est pourquoi nous les avons étudiées en tenant compte des phénomènes physiques qui ont lieu sur les électrodes pendant le fonctionnement de l'arc.

Dans l'arc électrique normal les électrodes ont au point d'amorçage une haute température. Selon la plupart des auteurs, la température de l'anode de l'arc électrique est plus haute que celle de la cathode. Les études de la température des électrodes présentent des résultats assez divergents. En tout cas, la température du point d'amorçage de l'arc sur les électrodes est très élevée, plus haute que le point de fusion. L'intensité du courant étant petite, la température de la cathode est de quelques centaines de degrés plus basse que celle de l'anode. La température des électrodes métalliques est plus basse que celle des électrodes de charbon. Il faut en outre admettre que les températures croissent avec l'intensité jusqu'à une certaine valeur limite caractéristique, c'est-à-dire jusqu'au point d'ébullition du métal donné. D'abord la surface du point d'amorçage de l'arc augmente lentement et, ayant atteint la température limite, elle croît plus vite, probablement d'une façon proportionnelle à l'intensité du courant.

Par suite de la température élevée les électrodes s'usent pendant le fonctionnement de l'arc électrique, l'anode en général plus que la cathode; si les électrodes sont différentes, la cathode s'use parfois plus fortement, selon le matériel. Les causes de cette usure sont variées. Le produit de la combustion dans l'arc de charbon est un gaz qui quitte la région de la dé-

charge. Les électrodes de cuivre, de fer et d'aluminium forment des combinaisons solides d'oxydes qui tantôt s'évaporent, tantôt recouvrent partiellement la surface des électrodes. Les oxydes de fer fondent et recouvrent l'électrode; si l'arc s'éteint, ils durcissent, et si l'on frappe les électrodes, ils s'en détachent. L'oxyde de cuivre, de fer et d'aluminium se dépose sous forme de poussière sur les électrodes. L'oxydation de la surface modifie les conditions électriques, l'arc peut acquérir les propriétés de l'arc jaillissant entre électrodes d'oxyde du métal donné.

Pendant le fonctionnement de l'arc les électrodes métalliques, et même celles de charbon, fondent et s'évaporent, surtout celle qui obtient le plus de chaleur et qui a le point d'ébullition le plus bas. Souvent on trouve au-dessous des parties les plus chaudes des électrodes un dépôt de charbon, ressemblant au graphite, qui provient probablement de la sublimation. Les électrodes des arcs de fer et de cuivre fondent et se pulvérisent fortement, de grosses particules sont projetées dans la région de la décharge, elles frappent l'autre électrode et s'y soudent p. ex. *Fe, Cu* et *C*. Le transport de matière peut avoir lieu dans un sens ou dans les deux, d'autant plus fortement que la distance des électrodes est moindre.

Par suite des processus mentionnés les électrodes peuvent perdre leurs propriétés individuelles et, se couvrant de matière provenant de l'électrode opposée, prendre celles de cette dernière. Ces phénomènes exercent une influence sur l'aspect de l'arc, la constance et la forme des caractéristiques, de sorte qu'à première vue les caractéristiques de l'arc semblent chaotiques. L'analyse des électrodes, déterminant l'aspect et les dépôts sur leurs surfaces, a permis de constater une certaine régularité et de résumer les résultats obtenus en une loi uniforme.

Pendant l'observation on a pu trouver une relation entre les spectres des arcs électriques et la forme des caractéristiques. En connaissant les spectres correspondants, on peut, à l'aide de cette relation, déterminer l'influence de chacune des électrodes sur la forme de la caractéristique, en fonction du matériel, en faisant varier l'intensité du courant et la longueur de l'arc.

On a pris des photographies des spectres des arcs mentionnés: chacun des spectres se compose d'un nombre de lignes caractéristiques, superposées à un faible spectre continu. Les observations des spectres des arcs électriques à électrodes identiques montrent que dans le domaine étudié l'accroissement de l'intensité du courant augmente l'intensité et le nombre des lignes caractéristiques, et en outre le spectre continu devient plus net.

Dans les spectres des arcs entre électrodes différentes les propriétés de l'arc entre électrodes identiques de la matière de l'anode sont prédomi-

nantes: dans le domaine d'intensités de courant plus fortes, les propriétés de la matière de la cathode se manifestent souvent assez nettement. Dans le cas où la cathode est en fer, le spectre donne en général les lignes des spectres du fer, ce qui indique que la cathode de fer s'évapore plus fortement. Dans certains cas les spectres se modifient et présentent les propriétés des spectres de l'arc entre électrodes identiques tantôt de la matière de l'anode, tantôt de celle de la cathode.

Nous avons étudié les caractéristiques [1]) $[e = f\,(1/i)]$ des arcs mentionnés plus haut, c'est-à-dire les courbes donnant la tension des électrodes (e) en fonction de l'intensité du courant (i) dans le domaine de 1—20 ampères, la distance des électrodes étant 1, 2, 3, 4 et 5 mm. Les caractéristiques de ces arcs (excepté l'arc C—C) dans le domaine considéré se présentent comme des courbes inclinées vers l'axe des ordonnées (fig. 1, les lignes pointillées); elles diffèrent considérablement de lignes droites, de sorte qu'elles ne peuvent pas être exprimées par l'équation de Mme Ayrton $e = a + bl + \frac{c + dl}{i}$. Comme la tension entre les électrodes diminue lorsque l'intensité du courant augmente, elles ont une forme descendante. De la série de caractéristiques prises pour des distances variables entre les électrodes il résulte que la tension croît presque linéairement avec la longueur de l'arc. En comparant les diverses courbes nous remarquons que, la distance entre les électrodes étant plus grande, les courbes croissent plus vite pour les intensités de courant plus faibles que pour les fortes.

Les caractéristiques de l'arc de charbon diffèrent beaucoup de celles des arcs métalliques (fig. 2, les lignes continues se rapportent aux caractéristiques pour une distance de 1 mm entre les électrodes, les lignes pointillées pour une distance de 5 mm). Dans le domaine de faibles intensités du courant, elles ont presque la forme de lignes droites et sont situées au dessus des caractéristiques des arcs métalliques; pour les intensités du courant plus fortes la tension tombe subitement, l'arc passant dans le domaine sifflant, où il existe avec une tension beaucoup plus petite. Les caractéristiques des arcs de fer sont les plus basses, dans le cas où la distance des électrodes est petite, les caractéristiques des arcs d'aluminium et de cuivre sont presque identiques; si cette distance est plus grande, les caractéristiques de l'arc de cuivre sont situées au dessus de celles d'*Al*.

---

[1]) Les graphiques se trouvent dans le travail de l'auteur: Badania nad łukiem elektrycznym. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, A *4*, 1. 1, 1935.

Dans mes recherches sur les arcs entre électrodes différentes j'ai constaté que la forme des caractéristiques correspond en général à celles des arcs entre électrodes identiques de la matière de l'anode (pour des intensités du courant plus fortes il y a des écarts). Malcolm[1]) et Schulze[2]) obtiennent des résultats concordants; disposant de don-

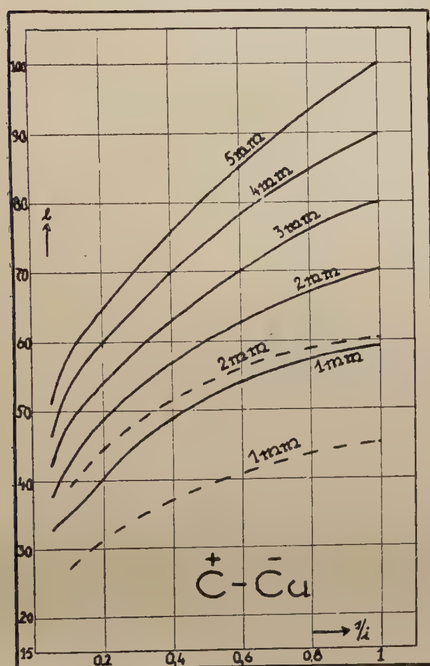


Fig. 1

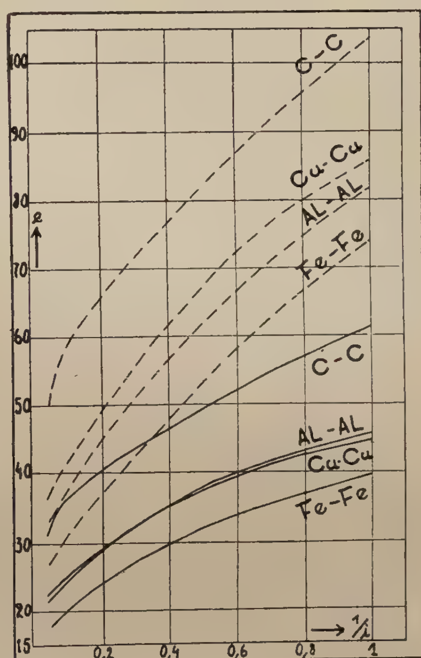


Fig. 2.

nées expérimentales moins abondantes que les nôtres, ils constatent que la forme des caractéristiques dépend de la matière de l'anode.

Il y a pourtant des déviations de la règle donnée plus haut. P. ex. pour les arcs *C—Cu* (fig. 1), *Cu—C*, *C—Fe*, *Fe—C* on peut obtenir deux types différents de caractéristiques. Le premier correspond aux caractéristiques de l'arc de charbon, le second aux caractéristiques de l'arc de la seconde électrode, c'est-à-dire de l'arc de fer ou de cuivre. On peut observer la même chose pour l'arc *Cu—Fe*. Il semble que, dans certains cas, seules les propriétés de la cathode se manifestent, dans d'autres—celles de l'une et de l'autre des électrodes. Ces écarts ont plutôt un caractère appa-

---

1) H. W. Malcolm et H. Th. Simon, Phys. ZS. *8*, 471, 1907.

2) Schulze, Ann. d. Phys. *12*, 828. 1903

rent, car ils ont lieu en général sous l'influence du dépôt de matière de l'électrode opposée, qui fait perdre à la première électrode ses propriétés individuelles.

Ces observations sont d'accord avec celles de Upson[1]) qui constate que la forme des caractéristiques des arcs à anode de charbon dépend de la matière de la cathode. Selon Upson, les caractéristiques sont des lignes droites. Les caractéristiques des arcs *Cu—Cu, Fe—Fe* se ressemblent, celle de l'arc *Al—Al* est plus basse.

Les observations faites par divers auteurs sur les arcs électriques diffèrent parfois essentiellement des nôtres. En général, on applique avec succès l'équation de Mme Ayrton. Elle sert à exprimer la caractéristique statique aussi bien pour l'arc entre électrodes identiques que pour l'arc à électrodes différentes, indépendamment de la longueur de l'arc jaillissant dans l'air ou dans un autre gaz. Les constantes de l'équation obtenues par divers auteurs présentent de grandes discordances. Comme exemple, nous citons les valeurs des constantes[2]) de l'équation d'Ayrton pour l'arc de cuivre et celui de fer, jaillisant dans l'air.

Arc de fer				Arc de cuivre				
a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	
23,38	2,35	38,48	14,98	26,61	2,22	32,49	18,65	Palmen
15,53	2,52	9,44	15,02	21,38	3,03	10,64	15,24	Guye, Zébrikoff
62	11,4	0	32,06	60	11,8	0	35,5	Grotrian
				55	15,5	0	90	Grau & Russ
				17—22	3, 6—1, 5	18 — 31	11—5	Upson

Les résultats cités proviennent, il est vrai, de recherches faites dans des conditions différentes. Pourtant on constate, en général, dans les observations certains écarts de l'hyperbole, et c'est là qu'il faut chercher la raison principale pour laquelle les constantes de l'équation d'Ayrton diffèrent tellement.

Comme caractéristique de l'arc de cuivre, avec une distance d'électrodes de 1—10 mm et un domaine d'intensités du courant de 1—24 ampères, Toniszewski et Maciejewski[3]) ont obtenu une ligne brisée; ils posent deux équations et calculent les constantes pour chacune d'elles. Dans cet état de choses on admet qu'au point où la ligne est brisée correspon-

[1]) W. Upson, Phil. Mag. *14*, 126, 1907.

[2]) R. Seeliger, Hdb. d. exp-phys. *13*, 3, 675, 1929.

[3]) T. Toniszewski et T. Maciejewski, Acta Phys. Pol. *II*, 67, 1933.

dent 2 valeurs différentes des chutes cathodique et anodique. Cela indiquerait qu'à ce point la décharge devrait prendre une autre forme; dans nos recherches nous n'avons pas pu le vérifier.

Pour les arcs de différents métaux *(Fe, Al, Ag)* dans l'air, avec une distance entre les électrodes de 4—8 mm et un domaine de faibles intensités du courant de 0,1—2 ampères, Simon et Malcolm ont obtenu des courbes différant fortement de lignes droites, inclinées vers l'axe du courant.

Nottingham[1]) étudie les arcs métalliques dans l'air d'une manière systématique et s'efforce de représenter les observations au moyen de l'équation généralisée, semblable à celle de Mme Ayrton:

$$e = a + bl + \frac{c + dl}{i^n}.$$

Nottingham essaye de lier le nombre n à la température maximum de l'anode, qu'il identifie à la température d'ébullition T du matériel de l'anode. Il a trouvé la relation $n = 2{,}62 . 10^{-4}\ T$. Il obtient pour la température d'ébullition de l'anode des valeurs qui, en général, s'accordent mal avec celles d'autres auteurs, p. ex. pour l'anode d'aluminium 2480° abs., alors que Langbein et Hagenbach[2]) ont trouvé, par la méthode photométrique, la valeur 3400° abs.

Pour des longueurs d'arc plus petites, moindres que 15 mm, l'équation généralisée avec 5 constantes est incapable d'exprimer les observations. Nottingham a développé une équation avec 10 constantes et l'a appliquée à 10 différentes combinaisons d'électrodes.

En vue de représenter la caractéristique statique on a proposé, outre les équations indiquées, différentes autres formules analytiques.

Les caractéristiques des arcs mentionnés que nous avons obtenues dans le domaine étudié, sont représentées par des courbes inclinées vers l'axe des ordonnées, de même que chez Malcolm et Nottingham; elles diffèrent pourtant considérablement des lignes droites, de sorte qu'elles ne peuvent pas être exprimées à l'aide de l'équation de Mme

---

[1]) E. W. Nottingham, Phys. Rev. *27*, 806; *28*, 764, 1926.
E. W. Nottingham, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. *42*, 12. 1923; Phys. Ber. *1*, 665, 1923.
R. Seeliger, l. c.

[2]) A. Hagenbach et Langbein, Arch. Gen. *46*. 329. 1918.
Langbein, Temperaturbestimmung im Metallbogen, Diss. Basel, 1918.
A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen, Hdb. d. Rad. *IV*. Leipzig 1924.

A y r t o n, excepté celle de l'arc à charbon. Toutes les tentatives ayant pour but d'exprimer les caractéristiques par l'équation généralisée de N o t t i n g h a m n'ont pas donné de résultats. Il semble que les caractéristiques obtenues pourraient pourtant être exprimées par une équation de N o t t i n g h a m modifiée, où n serait une fonction de la température de l'anode; ne disposant pas des données nécessaires, je n'ai pas pu faire le calcul.

Les équations que l'on a pour exprimer les caractéristiques de l'arc ne les déterminent que dans un domaine limité. Jusqu'à présent on n'a pas réussi à construire une formule analytique qui puisse embrasser des formes des caractéristiques de différents arcs et leur donner une explication théorique satisfaisante, de manière que les constantes de la formule aient une signification physique de constantes relatives aux electrodes et au gaz, dans lequel l'arc jaillit. La grande simplicité de l'équation de Mme A y r t o n, dans laquelle la quantité de watts est une fonction linéaire de l'intensité du courant ou de la longueur de l'arc ne peut pas servir de critère. On ne peut pas considérer comme satisfaisante l'interprétation du fait que dans l'équation de N o t t i n g h a m la constante n a une signification physique, si les autres constantes en sont dépourvues.

L'influence décisive que la matière de l'anode exerce sur la forme de la caractéristique, que l'on observe dans l'arc entre électrodes différentes, soulève certaines objections à propos de la théorie de S i m o n[1], selon laquelle la température (T) du cratère négatif et sa surface (F) sont les facteurs fondamentaux qui déterminent la tension qui doit exister, l'intensité du courant étant donnée.

Le produit $T F$ dépend de la quantité d'énergie ei et de la perte de chaleur par conduction, convection et radiation. En désignant par W la quantité de chaleur dissipée en 1 seconde par une unité $T F$, le produit $W T F$ désignera la quantité totale de chaleur dissipée en 1 seconde. Dans le cas où les quantités de chaleur apportée et dissipée sont égales, il y a équilibre, ce qui s'exprime par l'équation $ei = W T F$ ou $T F = \frac{ei}{W}$.

Si la perte de chaleur W augmente, à des valeurs de ei correspondent des valeurs de $T F$ plus petites; la caractéristique déterminée par les points d'intersection de l'hyperbole de puissance avec le rayon $T F$ d'inclinaison plus faible, va se déplacer vers les tensions plus hautes. De tels facteurs, qui augmentent la perte de chaleur, exigent l'apport d'une puissance ei plus forte, c'est-à-dire que pour une intensité du courant donnée

[1]) S i m o n, Phys. ZS. *6*, 297, 1905.
H a g e n b a c h, l. c.

il faut une tension *e* plus forte — la caractéristique doit être située au-dessus des autres.

Cette théorie explique qualitativement certains phénomènes. On constate d'autre part qu'elle donne dans certains cas des résultats contredits par les observations. Les caractéristiques des arcs métalliques devraient être situées au dessus de celles des arcs à charbon, les électrodes métalliques étant meilleures conductrices de la chaleur que celles de charbon. En réalité, les observations montrent que ce sont les caractéristiques de l'arc à charbon qui sont situées au-dessus de celles des arcs métalliques. Celles de l'arc *Cu—C* se trouvent aussi au-dessous de celles de l'arc *C—C;* selon l'interprétation de Simon, elles devraient être au-dessus d'elles.

Mais comme, selon Simon, les phénomènes ayant lieu le long de l'arc et près de l'anode n'ont pas d'influence sur la forme de la caractéristique, c'est-à-dire sur la tension des électrodes, le rôle principal appartenant à la température du cratère négatif et aux dimensions de sa surface, ainsi qu'à la perte de chaleur, certaines objections s'opposent à la théorie de Simon; les observations de l'arc entre électrodes différentes montrent, en effet, que la matière de l'anode exerce une influence dominante sur la forme de la caractéristique. La cathode semble ainsi ne pas jouer un rôle décisif, surtout pour les arcs longs, où les électrodes n'agissent pas directement l'une sur l'autre. Les observations de Nottingham semblent le confirmer; dans ses recherches sur les arcs entre électrodes différentes il a constaté que la forme des caractéristiques dépend avant tout de la température d'ébullition de la matière de l'anode.

A propos de la théorie de Simon, on peut soulever certaines objections au sujet de la surface de la tache cathodique. Simon se la représente comme une aire à température uniformément haute; il faut pourtant remarquer que la tache contient des points de température plus élevée, dont la position et la température varient. Le produit *T F*, défini par Simon, devrait être interprété comme une somme d'éléments *T' F'*.

D'autres objections peuvent être formulées contre la théorie de Simon au sujet du rôle de la température; elles résultent de nos observations sur l'arc tournant dans un champ électromagnétique et sur l'arc entre électrodes en rotation; elles montrent que l'arc peut exister même lorsque la cathode est froide.

Le travail présent a été exécuté à l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Poznań. Je prie le directeur de cet Institut, M. le

Professeur Dr. A. Denizot, d'agréer l'expression de ma cordiale gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Poznań.

Manuscrit reçu le 27 mars 1935.

W. Ścisłowski.

Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten.

O prądach początkowych w cienkich warstwach parafiny.

Streszczenie.

Z licznych prac o przewodnictwie elektrycznem dielektrycznych kryształów wiemy, jak dużą rolę posiadają tu badania prądów, płynących w pierwszych chwilach po przyłożeniu napięcia, czyli prądów początkowych. Biorąc na uwagę, że charakter prądu elektrycznego w tak dobrych izolatorach, jak parafina, pozostaje obecnie w dużym stopniu niewyjaśniony, uważano za wskazane przeprowadzić badania prądów początkowych w cienkich warstwach parafinowych, gdyż dotychczas prac doświadczalnych w tym kierunku nie wykonywano. Do pomiarów użyto chemicznie czystej parafiny od Mercka o punkcie topliwości w pobliżu 70° *C*, z której sporządzano pod próżnią preparaty w małych aluminjowych naczyńkach, których kształt (w przekroju) jest podany na rys. 1. Preparaty parafinowe były umieszczane w specjalnem, szczelnie zamykającem się naczyniu mosiężnem, podanem w przekroju na rys. 2, i następnie były włączane do obwodu pomiarowego. Naczynie to mogło być zanurzane do łaźni olejowej o stałej temperaturze. Pomiar prądów, płynących przez dielektryk w ciągu pierwszych dwu sekund od chwili przyłożenia napięcia uskuteczniano metodą trzech kluczy, której zasada jest podana na rys. 3. Przyrządem pomiarowym był elektrometr strunowy Lutza-Edelmanna *(E)*, nastawiony przeważnie na czułość 100 — 150 podziałek skali na 1 wolt. Klucze (1), (2) i (3) były kolejno wprawiane w ruch przez przerywanie w ściśle określonych chwilach prądów w małych elektromagnesach je przytrzymujących; przerywania te były uskuteczniane przez duże wahadło kontaktowe. Położenia końcowe kluczy są podane na rys. 3 odcinkami kropkowanemi. Odstępy czasu, jakie

upływały pomiędzy wprawieniem w ruch kluczy (1) i (2) — τ oraz kluczy (2) i (3) — Δt, były mierzone elektrochronoskopem lub też metodą elektryczną zapomocą wyładowania kondensatora wzorcowego przez duży opór. Stosunek ładunku ΔQ, nagromadzonego na elektrometrze do czasu Δt daje średnią wartość natężenia prądu w odstępie czasu od τ do $\tau + \Delta t$. Prądy w chwilach następnych (od ~ 2 do kilkudziesięciu sekund) obliczano z prędkości poruszania się struny elektrometru na tle podziałki mikroskopu, przyczem początek pomiaru i chwile, w których struna przechodziła przez poszczególne kreski podziałki notowano na taśmie chronografu. Do pomiarów używano preparatów parafinowych o grubości $d = 0{,}22$ i 0,24 mm.

Przed przystąpieniem do pomiaru prądów początkowych zbadano zależność od napięcia prądu I_r, jaki płynął przez dielektryk po bardzo długim czasie od chwili przyłożenia napięcia. Wynik jest podany na rys. 4 i odpowiada on dobrze znanej dla dielektryków zależności Poole'a. Następnie została zbadana metodą trzech kluczy zależność od napięcia prądów początkowych w pierwszych paru sekundach (rys. 5) oraz metodą chronografu zależność prądowo-czasowa od ~ 2 do ~ 60 sekund dla czterech wartości napięcia (rys. 6). Z danych rys. 6-go stwierdzono, że w tym przedziale czasu zależność prądowo-czasowa jest przedstawiona wzorem: $I = \frac{A}{t^n}$ (1) gdzie $n = 1$ a spółczynnik A jest proporcjonalny do przyłożonego napięcia, z czego oraz z rys. 5-go wnioskujemy, że prądy początkowe podlegają prawu Ohma aż do pól bliskich 100 KV/cm. Dla czasów późniejszych krzywa prądowo-czasowa (w skali logarytmicznej) wykazuje wyraźne przegięcie, widoczne na dolnej krzywej rys. 7-go. Pozatem zostało stwierdzone, że dłuższe przepuszczanie prądu przy silnych polach elektrycznych wywołuje w warstwie parafinowej pozostałość tego rodzaju, że po każdem następnem (po kilkunastu minutach) przyłożeniu napięcia charakterystyczne zagięcie na krzywej prądowo-czasowej (w skali logarytmicznej) występuje coraz wcześniej, jak to zostało uwidocznione na rys. 7: krzywe I, II, III i IV odpowiadają kolejnym, następującym po sobie pomiarom. Pozostałość ta znika z biegiem czasu. Żeby uniknąć tego rodzaju zakłóceń, do dielektryka było przykładane napięcie na czas każdorazowo nie dłuższy od jednej minuty. Porównywując ładunki, zebrane na elektrometrze w czasie od $\tau = 0{,}004$ sek. do $\tau + \Delta t = 0{,}4$ sek. (tablica I) z wartościami obliczonemi z wzoru:

$$\Delta Q = \int_{\tau}^{\tau+\Delta t} I\,dt = A \lg_n \frac{\tau + \Delta t}{\tau},$$

widzimy, że prąd w pierwszej sekundzie musi ubywać wolniej niż tego wymaga wzór (1) (przy $n = 1$). To zostało potwierdzone drogą bezpośrednich pomiarów; z rys. 8 obliczono, że zależność prądowo-czasowa w ciągu pierwszej sekundy jest również przedstawiona wzorem (1), lecz tu spółczynnik $n = 0{,}86$, i dla mniejszych czasów krzywa wykazuje dążność do jeszcze mniejszego pochylenia. Pomimo to, na podstawie dotychczas uzyskanych wyników, nie możemy ekstrapolować krzywej prądowo-czasowej do chwili $t = 0$. Zmiana temperatury od $0^0 C$ do 21^0 mało wpływa, a od 21^0 do 40^0 wcale nie wpływa na wartość prądu w pierwszej sekundzie, jak to jest widoczne z rys. 9, natomiast zmiana temperatury w powyższym przedziale wywiera wybitny wpływ na przebieg krzywej prądowo-czasowej w czasie późniejszym (rys. 10). Naświetlanie preparatu parafinowego promieniami γ powoduje silny wzrost prądu początkowego.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 27 marca 1935.

In allen bisherigen Arbeiten [1]) über die selbständige oder die durch Röntgen- oder γ- Strahlen erregte Elektrizitätsleitung in Paraffin wurden die durch das Dielektrikum in einer oft ziemlich langen Zeit nach Anlegung der Spannung fliessenden Ströme untersucht. Andrerseits war es klar, dass gleich nach Anlegung der Spannung durch das Paraffin ein relativ starker Strom fliessen muss, der anfänglich sehr schnell abnimmt und dann langsam einem Grenzwert zustrebt. Verhältnissmässig viele Arbeiten waren der Elektrizitätsleitung von dielektrischen Kristallen [2]) gewidmet, so dass zurzeit der allgemeine Charakter dieser Erscheinung geklärt ist, während der Mechanismus des Elektrizitätsdurchgangs durch so gute Isolatoren wie Paraffin weiterhin unklar bleibt. Wenn man beachtet, dass in den gegenwärtigen Untersuchungen über die Elektrizi-

---

[1]) Cz. Białobrzeski. Le Radium 7, 48, 76, 1910. H. Neumann, ZS. f. Phys. *45*, 717, 1927. W. M. Tutschkewitsch, Ann. d. Phys. *6*, 622, 1930. F. Seidl, ZS. f. Phys. *73*, 45, 1932; daselbst weitere Literatur.

[2]) A. Joffé, The Physics of Crystals, New York, 1928. O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. *64*, 760, 1930. B. Hochberg u. V. Joffé, Phys. ZS. d. Sow.-Union, *1*, 237, 1932. A. Goldhammer, Phys. ZS. d. Sow.-Union, *5*, 553, 1933; daselbst weitere Literatur.

tätsleitung in festen Dielektriken die Bestimmung des Anfangsstromes eine grosse Rolle spielt (vgl. die theoretische Arbeit von G. Jaffé [3]),—so scheint eine derartige Untersuchung für Paraffin sehr wünschenswert zu sein.

Die Beobachtungsobjekte, Apparatur und Messordnung. Zu den Untersuchungen wurde chemisch reines Paraffin von Merck angewandt, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 70° *C* lag. Die Paraffinpräparate wurden in runden Präzisionsgefässen aus Aluminium, von der in Fig. 1 angegebenen Gestalt, vorbereitet, in denen sie mittels eines elektrischen Ofens im Vakuum bei 90° *C* während einer Stunde erhitzt wurden. Mit Hilfe einer speziellen automatischen Einrichtung wurde dann ebenfalls im Vakuum die erhitzte obere Elektrode (*A*) eingetaucht. Diese Elektrode war in einer gut angepassten Messinghülle (*B*) angebracht, die während der Einschmelzung mit einem Gewicht von oben aufgedrückt wurde, was die richtige Einstellung der Elektrode *(A)* gewährleistete. Die Elektrodenentfernung *(d)* wurde mit einem Mikrometer gemessen. Die so vorbereiteten Präparate wurden in einem hermetisch abgeschlossenen, in Fig. 2 dargestellten Messinggefäss angebracht, das sich in einem Ölbad von konstanter Temperatur oder in einem Kühlbad be-

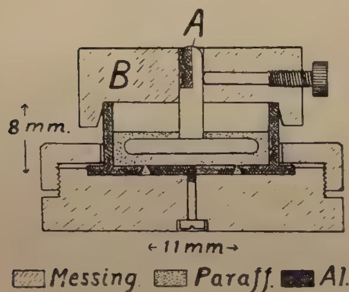


Fig. 1.

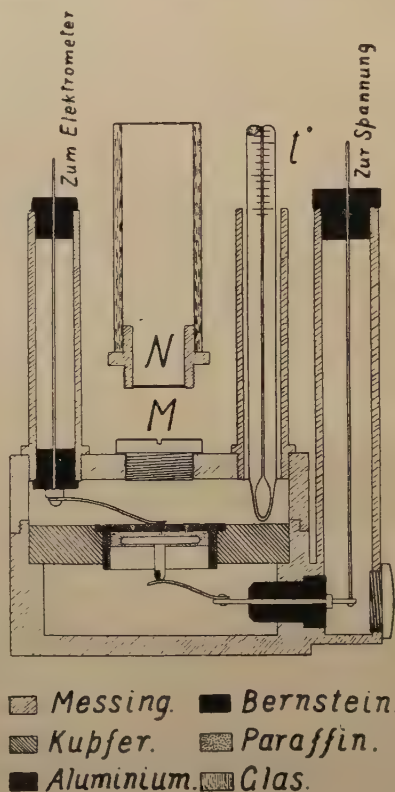


Fig. 2.

[3]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. *16*, 217, 1933.

finden konnte. In dem Deckel der Gefässes konnte nach Entfernung der Schraube *(M)* die Fassung *(N)* mit einem Aluminiumfenster zum Eintritt der ionisierenden Strahlung angebracht werden. Die beschriebene Vorrichtung mit dem Paraffinpräparat wurde in den Messstromkreis nach dem in Fig. 3, angegebenen Schema eingeschaltet. Als Messgerät diente ein Saiten-Elektrometer von Lutz-Edelmann, das grösstenteils auf die Empfindlichkeit von 100 — 150 Skalenteilen pro Volt eingestellt war und vor jeder einzelnen Messung geeicht wurde. Die Kapazität der Apparatur betrug meistens 36 $\mu\mu F$. Als Messmethode wurde die Dreischaltermethode angewandt, deren Prinzip aus Fig. 3, ersichtlich ist. Die

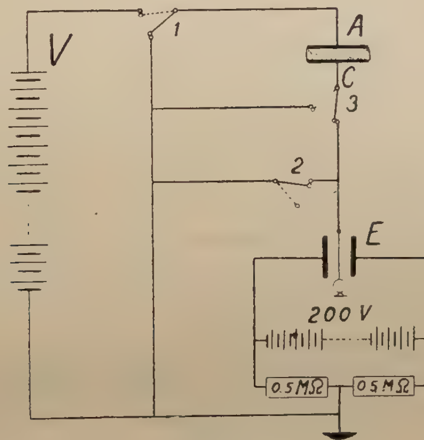


Fig. 3.

Schalter (1) (2) und (3) wurden mittels kleiner Elektromagnete in Bewegung gesetzt, in denen der Strom in streng bestimmten Momenten durch einen grossen Kontaktpendel unterbrochen wurde. Auf diese Weise wurde zuerst zur Zeit $t = 0$ durch den Schalter (1) die Belegung *(A)* des Präparats enterdet und zum Potential V gebracht; dann, nach der Zeit τ wurde mittels des Schalters (2) das Elektrometer enterdet und nach der Zeit Δt mittels des Schalters (3) die zweite Kondensatorbelegung *(C)* vom Elektrometer getrennt und zur Erde umgeschaltet,—endlicht wurde durch den Schalter (1) die erste Kondensatorbelegung *(A)* wieder geerdet. Das Verhältnis der auf dem Elektrometer angesammelten Ladung ΔQ zur Zeit Δt ergibt den mittleren Wert der Stromintensität im Zeitintervall τ, $\tau + \Delta t$. Indem man die Zeitabstände τ und Δt verändert, kann man verschiedene Punkte der Stromzeitcharakteri-

stik in den ersten Sekunden erhalten. Vor jeder Messreihe wurden die grösseren Zeitabstände τ und Δt mit einem Elektrochronoskop von Hammer und Tamm mit einer Genauigkeit bis zu 0,01 Sek. gemessen. Die kleineren Zeitintervalle wurden auf elektrischem Wege mittels Entladung eines Kondensators durch einen grossen Widerstand bestimmt. Nach der Dreischaltermethode konnten Anfangsströme bis höchstens 3 Sekunden vom Moment der Anlegung der Spannung gemessen werden, denn in dieser Zeit nahm die Stromintensität sehr schnell ab (während der ersten Minute fiel die Stromintensität auf den $\sim$ 400-sten Teil). Die Messung in dem Zeitintervall von $\sim$ 2 bis ungefähr $\sim$ 60 Sekunden wurde derart ausgeführt, dass man die Bewegung des Elektrometerfadens auf der Skala des Mikroskops beobachtete und auf einem Chronographenstreifen (der Firma Cambridge Instr. Co.) die Zeitpunkte notierte, in denen der Faden die einzelnen Skalenstriche passierte; auf diese Weise erhielt man die Zeitabstände (Δt_i) die der Faden zum Durchgang des Abstandes zweier benachbarter Skalenteile brauchte, was der Ladung des Elektrometers mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge (ΔQ) entspricht. Das Verhältnis $\frac{\Delta Q}{\Delta t_i}$ ergibt die mittlere Stromintensität in dieser Zeit. Auf demselben Streifen wurde ausserdem automatisch der Zeitpunkt der Spannungsanlegung registriert. Die Isolation der elektrometrischen Apparatur wurde vielfach geprüft und die entsprechend konstruierten Schalter wiesen keine Kontaktstörungen auf. Spezielle Aufmerksamkeit wurde der Reproduzierbarkeit der Effekte zugewandt. Jede Messung mit dem Kontaktpendel wurde mehrmals wiederholt und der Mittelwert genommen. In der Mehrzahl der Fälle wiesen die einzelnen Messwerte innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen keine Unterschiede auf.

Die Stromspannungs- und Stromzeitcharakteristik. Zu den Messungen wurden Paraffinpräparate von der Schichtdicke $d = 0,22$ mm und $d = 0,24$ mm benutzt. Zuerst wurde eine orientierende Messung

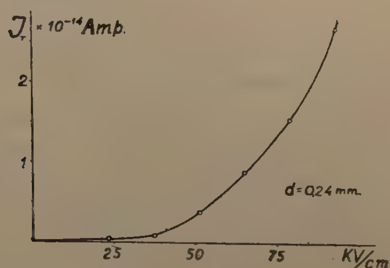


Fig. 4.

der Abhängigkeit des Reststroms von der Spannung durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 4, dargestellt; wie ersichtlich ist, wächst der Reststrom schneller als die Spannung im Einklang mit der bekannten Poole'schen Regel. Die aus diesen Messungen berechnete Restleitfähigkeit betrug $0{,}2 \cdot 10^{-19}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 514 Volt, und $3 \cdot 10^{-19}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 2046 Volt.

Ferner wurde die Abhängigkeit des Anfangsstromes von der Spannung für verschiedene τ- und Δt- Werte untersucht. Die Ergebnisse

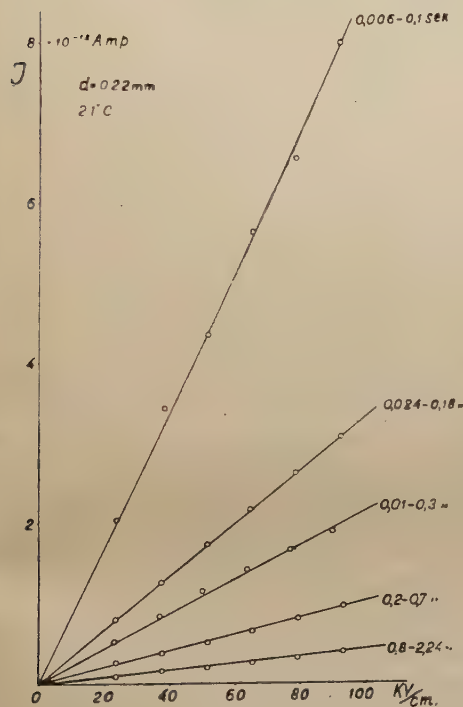


Fig. 5.

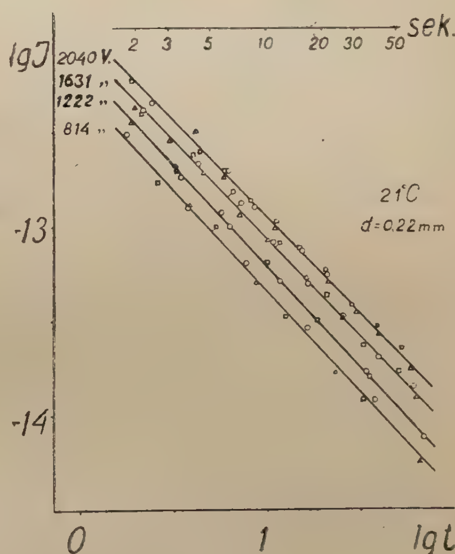


Fig. 6.

sind in Fig. 5 zusammengestellt, aus der hervorgeht, dass in den ersten Sekunden der Strom dem Ohm schen Gesetze gehorcht.

Um die Stromspannungsabhängigkeit für grössere Zeitwerte zu studieren, wurde mittels der Chronographenmethode die Abhängigkeit der Stromintensität von der Zeit im Intervall von $\sim 2 - 60$ Sekunden für 4 Spannungswerte bestimmt. Es hat sich erwiesen, dass in diesem Bereich die Abhängigkeit der Stromintensität von der Zeit sich durch die Formel

$$I = \frac{A}{t^n} \qquad (1)$$

darstellen lässt, wo A der angelegten Spannung proportional und $n = 1$ ist. Die Messergebnisse stellt Fig. 6 dar, wobei für jeden Spannungswert die Messung mehrfach wiederholt wurde.

Aus diesen Daten wurden die in Tabelle I, angegebenen Werte der Koeffizienten A berechnet.

Bei der Untersuchung der Stromzeitcharakteristik für noch grössere Zeiten zeigte es sich, dass die in logarithmischer Skala dargestellte Charakteristik in einem bestimmten Punkt einen deutlichen Knick aufweist

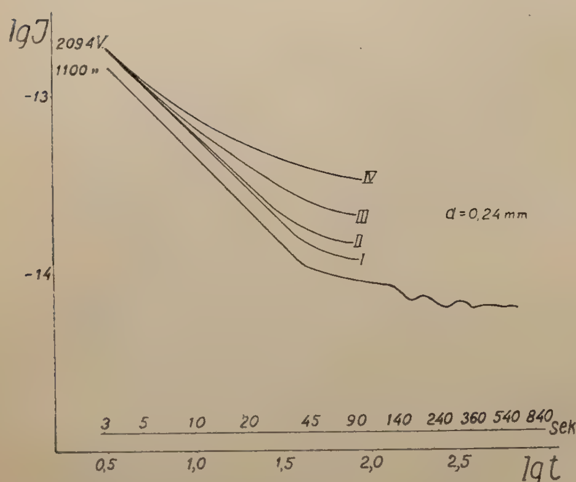


Fig. 7.

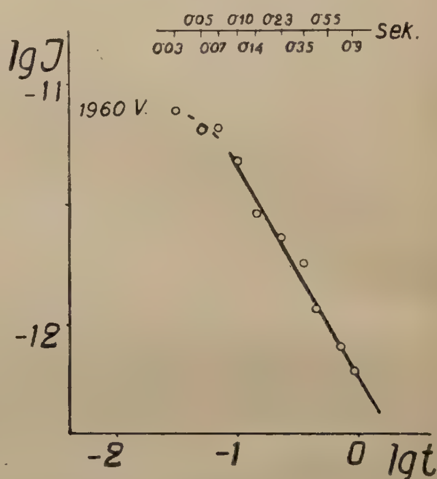


Fig. 8.

(fig. 7); die Stromintensität nimmt immer langsamer ab und strebt offenbar einem Grenzwert zu. Der langandauernde Stromdurchgang bei hohen Feldstärken ruft in der Paraffinschicht eine charakteristische Nachwirkung hervor, so dass bei jeder nach 10—15 Minuten nachfolgenden Anlegung der Spannung die Knickung in der Stromzeitcharakteristik immer früher auftritt. In Fig. 7 sind die Stromzeitkurven (I), (II), (III), (IV), für vier aufeinanderfolgende Messungen ($V = 2094$ Volt) dargestellt). Diese Nachwirkung übt aber keinen Einfluss auf den Stromwert in den ersten Sekunden aus und verschwindet überhaupt nach mehreren Stunden. Um derartige Störungen zu vermeiden, wurde im folgenden das Dielektrikum nur während Zeiten, die nicht länger als eine Minute waren, der Spannung ausgesetzt.

Nach Feststellung der Abhängigkeit (1) war es klar, dass sie für sehr kleine Zeiten ihre Gültigkeit verliert. Diese Erwartung wurde durch

die Tatsache bestätigt, dass die Elektrizitätsmenge, die das Elektrometer bei Messungen nach der Dreischaltermethode für die Zeiten $\tau = 0{,}004$ Sek. und $\Delta t = 0{,}4$ Sek. anzeigte, viel kleiner war, als die nach der Formel

$$\Delta Q = \int_{\tau}^{\tau+\Delta t} I\,dt = A \lg_n \frac{\tau + \Delta t}{\tau}$$

berechnete Ladung.

In Tabelle I sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle I.

Volt	A	ΔQ (Coul.)	
		berechn.	beob.
814	$5{,}25.10^{-13}$	$2{,}4.10^{-12}$	$1{,}2.10^{-12}$
1222	7,41 „	3,4 „	1,6 „
1631	9,77 „	4,5 „	2,0 „
2040	12,02 „	5,5 „	2,6 „

Im Anschluss daran wurde wieder nach der Dreischaltermethode die Stromzeitcharakteristik innerhalb der ersten Sekunde untersucht. Das erhaltene Ergebnis ist in Fig. 8 dargestellt. Die Stromzeitcharakteristik im Zeitintervall von 0,07 bis 1 Sek. wird wieder ziemlich gut durch die Formel (1) dargestellt, doch beträgt hier der Koeffizient $n = 0{,}86$; für kleinere Zeiten weist die Kurve eine gewisse Tendenz zu einer kleineren Neigung auf. Jedenfalls kann man die Kurve nicht bis zur Zeit $t = 0$ extrapolieren und deshalb kann man aus den bisher erhaltenen Ergebnissen keine Schlüsse über den Stromwert zur Zeit 0 ziehen.

Die Temperaturabhängigkeit. Es wurden Messungen der Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten ($d = 0{,}22$ mm) für die Temperatur 0°, 21°, 30°, 40° C, durchgeführt. Die Anfangsströme wurden nach der Dreischaltermethode gemessen, wobei $\tau = 0{,}004$ Sek. und $\Delta t = 0{,}4$ Sek. betrug. Die nachfolgenden Ströme für Zeiten von ~ 2 bis ~ 60 Sekunden wurden mittels der Chronographenmethode gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 und 10 dargestellt.

Aus der ersten Figur ersieht man, dass die Änderung der Temperatur von 21° C bis auf 40° C keinen Einfluss auf den Anfangsstrom hat. Bei der Temperatur von 0° C fällt die Intensität des Anfangsstromes auf

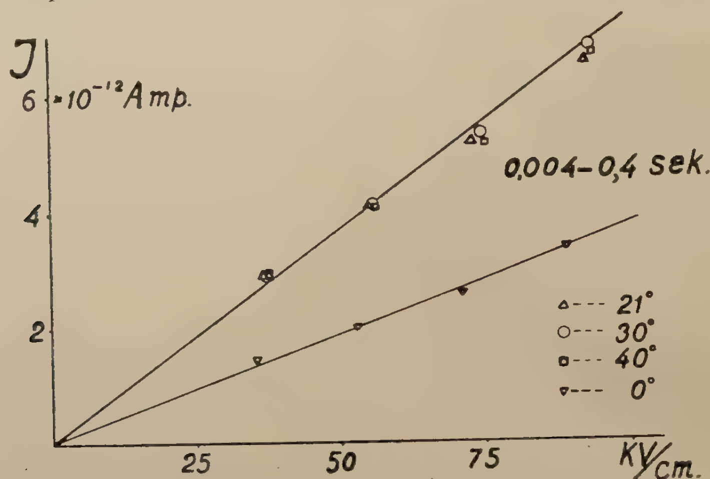


Fig. 9.

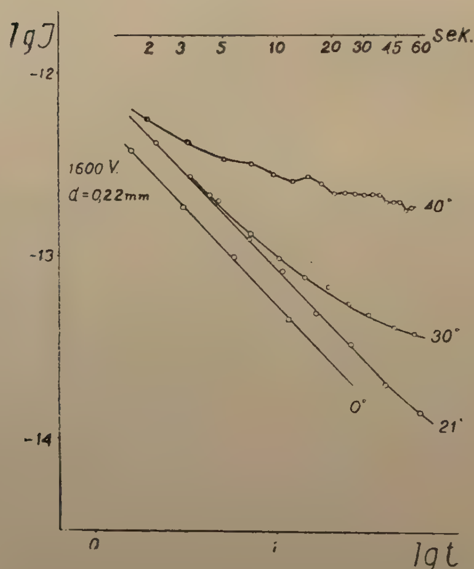


Fig. 10.

die Hälfte. Dagegen übt die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf den späteren Verlauf des Stromes aus. Man sieht aus Fig. 10, dass je höher die Temperatur ist, desto früher die charakteristische Abweichung von dem durch Formel (1) dargestellten Gesetz auftritt. Aus den Ver-

suchsergebnissen wurde berechnet, dass die Erwärmung des Präparats von $0^0 C$ bis $40^0 C$ die Intensität des durch das Dielektrikum in einer halben Minute nach Anlegung der Spannung von 1600 Volt fliessenden Stromes beinahe 30 mal vergrössert wird; in späteren Zeiten wird der Unterschied noch grösser. Ähnliche Messungen wurden für eine Reihe von Spannungswerten ausgeführt und ergaben immer Abhängigkeiten von demselben Charakter.

Endlich sei noch bemerkt, dass die Bestrahlung des Paraffinpräparats mit γ-Strahlen einen bedeutenden Zuwachs des Anfangsstromes in der ersten Sekunde verursachte. Eine eingehende Untersuchung dieser Erscheinung wurde noch nicht durchgeführt.

Auf Grund der oben angeführten Resultate kann man feststellen, dass die Anfangsleitfähigkeit dünner Paraffinschichten durch eine Anzahl von spezifischen Eigenschaften (hyperbolische Stromzeitcharakteristik ($n = 1$), Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, kleine Temperaturabhängigkeit) gekennzeichnet ist, die sie deutlich von der Restleitfähigkeit unterscheidet und dass sie deshalb gesondert behandelt werden muss.

Zusammenfassung.

1. Es wurden für verschiedene Spannungswerte die durch dünne Paraffinschichten in der Zeit von $\sim 10^{-2}$ bis ~ 60 Sek. vom Moment der Spannungsanlegung fliessenden Ströme untersucht.

2. Es wurde festgestellt, dass bei Zimmertemperatur diese Ströme bis zu Feldern von ungefähr 100 KV/cm dem Ohmschen Gesetz gehorchen.

3. Im Zeitintervall von einigen bis ungefähr 60 Sekunden, ist die Stromzeitcharakteristik durch die Formel $I = \frac{A}{t}$ gegeben. In der ersten Sekunde nimmt der Strom etwas langsamer ab, als die obige Formel erfordert. Trotzdem kann man die Stromzeitkurve nicht bis zur Zeit $t = 0$ extrapolieren.

4. Ein langandauernder Stromdurchgang durch das Paraffin verursacht das Auftreten von charakteristischen Störungen in der Stromzeitcharakteristik, doch hat er keinen Einfluss auf den Anfangsstrom in der ersten Sekunde. Diese Nachwirkung verschwindet im Laufe der Zeit.

5. Die Temperaturänderung von 0^0 bis $21^0 C$ hat einen geringen, und diejenige von 21^0 bis $40^0 C$ gar keinen Einfluss auf den Wert der Stromintensität innerhalb der ersten Sekunde, dagegen ruft die Tempera-

turänderung eine starke Stromzunahme nach längeren Zeitabständen hervor.

6. Die Bestrahlung mit γ - Strahlen bedingt einen starken Zuwachs des Anfangsstromes.

Herrn Prof. Cz. Białobrzeski, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle für das Interesse an dieser Arbeit und die wertvollen Ratschläge die er mir erteilt hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen am 27 März 1935.

Jerzy Zieliński.

Nowy typ iskiernika.

Un nouvel éclateur électrique.

Sommaire.

L'auteur décrit un éclateur particulièrement adapté à l'étude de la fluorescence excitée par la lumière d'une étincelle électrique, dans le cas où l'intensité de la luminescence est très faible.

Cet éclateur se distingue par un rendement lumineux élevé et une remarquable régularité de fonctionnement.

Il a été employé par l'auteur dans ses études sur la polarisation de la fluorescence de la vapeur saturée de mercure; les temps de pose sont de 6 à 8 fois plus courts que ceux qui sont nécessaires avec des éclateurs ordinaires confectionnés dans les laboratoires.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 27 mars 1935.

W różnych pracach nad fluorescencją lub luminescencją, wzbudzaną światłem iskry elektrycznej i badaną przy użyciu spektrografu, niejednokrotnie o znacznej dyspersji, często nie można osiągnąć wystarczającej intensywności świecenia dla zarejestrowania zachodzących zjawisk na kliszy fotograficznej pomimo, że czas ekspozycji każdego zdjęcia liczy się na dziesiątki godzin. Tak długie naświetlania pociągają

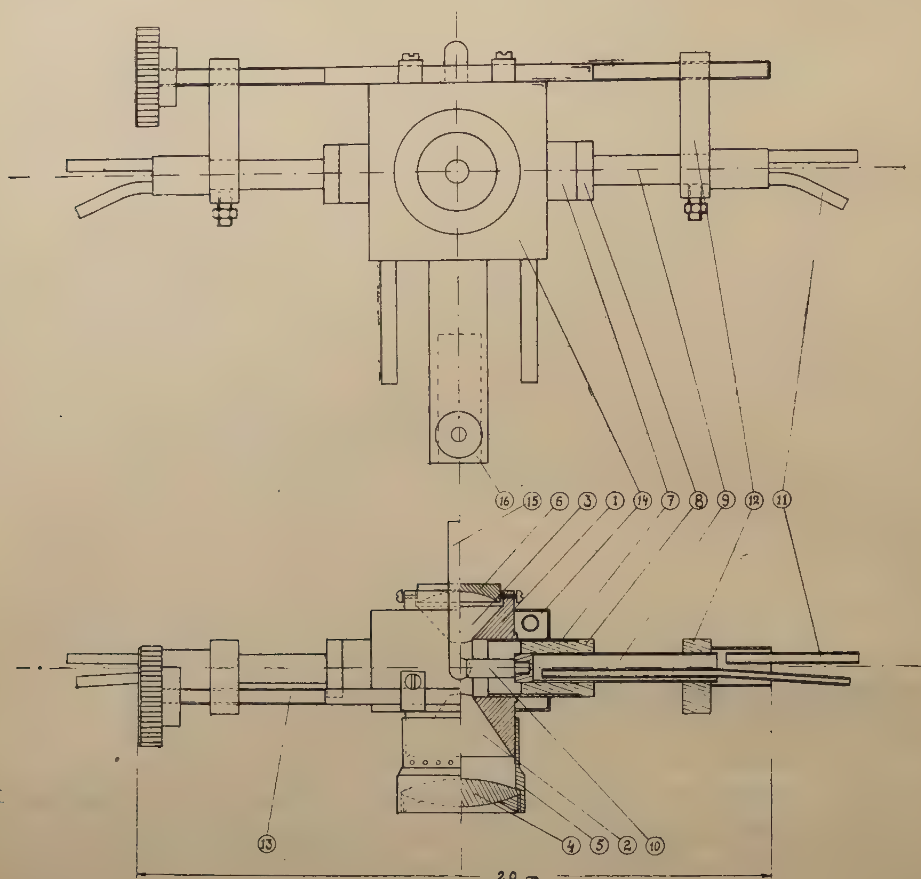


Fig. 1.

za sobą bardzo znaczne trudności w utrzymaniu stałych warunków temperatury i ciśnienia badanej substancji, uniemożliwiają powtarzanie zdjęć porównywalnych i t. p.

W takich wypadkach może oddać usługi iskiernik zaprojektowany przeze mnie, którego pierwszy egzemplarz stosowałem w praktyce doświadczalnej z bardzo dobrym rezultatem [1]).

Fig. 1 jest szkicem technicznym wyjaśniającym konstrukcję i zasadę działania tego egzemplarza, przytem górna część szkicu jest widokiem sprzodu, a dolna widokiem zgóry.

Główną część konstrukcji mechanicznej stanowi korpus mosiężny (1), w którym są wytoczone dwa stożki wewnętrzne, przedni (2) i tyl-

[1]) J. Zieliński, p. zeszyt niniejszy, str. 139.

ny (3), oraz dwa otwory przelotowe i wzajemnie prostopadłe, dla elektrod i do odciągania tlenków. Stożek przedni zamyka od zewnątrz objektyw (4), o ogniskowej 3 cm i jasności 1 : 1,5, osadzony w oprawie mosiężnej (5) przesuwalnej i wyposażonej w otworki nawiercone na jej obwodzie. Na zewnętrznej stronie stożka tylnego znajduje się metalowe zwierciadło sferyczne (6), o promieniu krzywizny 2,5 cm, zamocowane przy pomocy śrubek w odległości 2,5 cm od środka przerwy iskrowej. W otwór przelotowy dla przedłużaczy elektrod są wtłoczone rurki mosiężne (7), z wpasowanemi ciasno tulejkami izolującemi (8) z fibry. Przez te tulejki przechodzą, luźno do nich dopasowane, przedłużacze elektrod (9), z wkręconemi w nie elektrodami wymiennemi (10). We wnętrzu przedłużaczy znajdują się rurki miedziane (11), a zewnątrz izolatory (12), przymocowane do przedłużaczy zapomocą śrubek z nakrętkami, któremi przytwierdza się przewodniki wysokiego napięcia. W izolatorach są otwory nagwintowane, przez które przechodzi stalowy pręt (13), nagwintowany na zewnętrznych stronach gwintem prawym i lewym oraz zaopatrzony w gałkę do pokręcania. Pręt nagwintowany jest osadzony w łożyskach, przymocowanych do górnej ścianki chłodnicy (14) korpusu. W otwór do odciągania tlenków są wciśnięte rurki mosiężne (15). U dołu iskiernik jest połączony z podstawą (16), wytoczoną z pręta mosiężnego, która pozwala wygodnie umieszczać iskiernik na ławie optycznej.

W celu otrzymania dużej wydajności świetlnej, optykę iskiernika zestawiłem z bardzo jasnego krótkoogniskowego objektywu kwarcowego i zwierciadła sferycznego metalowego z powierzchnią lustrzaną chromowaną. Podczas pracy część energji świetlnej iskry przebiega stożek przedni i trafia bezpośrednio na objektyw. Inna część (w zwykłych typach iskierników niewykorzystana) przebiega stożek tylny, pada na zwierciadło sferyczne, odbija się od niego pod kątem prostym, ogniskuje się w miejscu źródła światła, a następnie śladem pierwszej części dochodzi do objektywu. Reszta energji świetlnej po wielokrotnych odbiciach wewnątrz kadłuba zamienia się na ciepło.

Środek przerwy iskrowej leży niezmiennie na osi optycznej objektywu i zwierciadła, a wielkość przerwy reguluje się przez pokręcanie pręta nagwintowanego.

Ażeby nie dopuścić do zapylania objektywu i zwierciadła tlenkami elektrod cynkowych, tlenki i ogrzane powietrze były wyciągane z wnętrza iskiernika, drogą przez rurki wyciągowe, przy pomocy zwykłej pompki wodnej. Na miejsce powietrza wyciąganego dostawało się zzewnątrz powietrze świeże i chłodne, które przenikało przez otworki w oprawie objektywu, przez szczelinę pomiędzy zwierciadłem a kadłubem oraz (stosunkowo niewiele) przez szczelinki pomiędzy doprowadzeniem elektrod a tu-

lejkami fibrowemi. Strumienie powietrza przenikające do iskiernika drogą przez stożki, dzięki wystarczającej szybkości, przeciwdziałały dostawaniu się tlenków do stożków, a tem samem zarówno objektyw jak i zwierciadło nigdy nie ulegały zapylaniu.

Żeby uchronić izolatory, objektyw i zwierciadło przed szkodliwym wpływem ciepła, o którem była mowa, iskiernik podczas pracy był chłodzony strumieniami wody, które płynęły równolegle w chłodnicy kadłuba i w doprowadzeniach do elektrod.

Opisany tu iskiernik okazał się w praktyce 6—8 razy wydajniejszy od najlepszego z pośród wszystkich, któremi się posługiwałem; jest bardzo wygodny i pewny w użyciu oraz nie wymaga żadnego ekranowania optycznego.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 27 marca 1935.

Jerzy Zieliński.

Sur la polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å de fluorescence de la vapeur saturée de mercure.

O polaryzacji pasm 2540 Å i 2650 Å we fluorescencji nasyconej pary rtęci.

Streszczenie.

W wyniku badań nad polaryzacją pasm fluktuacyjnych 2345—2010 Å [1]) podałem, że pasma te są częściowo spolaryzowane, w przeciwieństwie do pasm ciągłych 3300 Å i 4850 Å, w których nie spostrzegłem nawet śladów polaryzacji. Pominąłem natomiast omówienie pasm fluorescencyjnych 2540 Å i 2650 Å, co do nich bowiem, z niektórych fotografij wykonanych podczas badania pasm fluktuacyjnych, nasuwało się podejrzenie, że są również spolaryzowane.

To zagadnienie zbadałem w toku pracy niniejszej.

I tym razem fluorescencję wzbudzałem nierozłożonem światłem iskry cynku [2]). Wprawdzie uzyskane natężenie pasma 2650 Å było wielokrotnie mniejsze od natężenia pasm pozostałych, ale wystarczające do prześledzenia stopnia polaryzacji pasm badanych przy jednoczesnej kontroli zachowania się pasm ciągłych.

---

[1]) J. Zieliński, Acta Phys. Pol. *III*, 517, 1934.

[2]) Bardzo znaczne straty natężenia światła w układzie, wykrywającym polaryzację, skłoniły mię do zbudowania specjalnie wydajnego iskiernika. Posiadał on objektyw kwarcowy o ogniskowej $f = 3$ cm i jasności $F = 1:1,5$ oraz zwierciadło sferyczne metalowe. Iskiernik ten był wyposażony ponadto w urządzenie centrujące przerwę iskrową oraz w urządzenie odciągające tlenki elektrod. Szczegóły konstrukcyjne omówiłem w osobnej notatce, w niniejszym zeszycie, str. 135.

Naczynie, piec i układ, wykrywający polaryzację, pozostawiłem niezmienione z poprzedniej pracy [1]), natomiast spektrograf zastosowałem o większej dyspersji, a mianowicie w okolicy prążka rezonansowego (2537 Å) wynosiła ona ∾ 9 Å/mm.

Fotografowałem wyłącznie na kliszach „Opta Super Ortho" firmy Lumière'a.

Wykonane zdjęcia potwierdziły przypuszczenie, wykazując w sposób nie budzący żadnej wątpliwości, że pasma 2540 Å i 2650 Å są również częściowo spolaryzowane w tej samej płaszczyźnie co i pasma fluktuacyjne.

Natomiast w pasmach 3300 Å i 4850 Å i tym razem polaryzacji nie zauważyłem.

Następnie przeprowadziłem pomiary stopnia polaryzacji P [3]) przy obserwacji prostopadłej do kierunku naświetlania, identycznie jak dla pasm fluktuacyjnych i znalazłem, że w przypadku pobudzenia światłem niespolaryzowanem stopień polaryzacji $P = 5{,}5\% \pm 0{,}5\%$ zarówno dla pasma 2540 Å, jak i dla pasma 2650 Å.

Zestawiając przytoczone tu wyniki z uzyskanemi poprzednio, dochodzę do wniosku, że pasma fluorescencyjne pary rtęci, występujące również w absorbcji (fluktuacyjne 2345—2010 Å; 2540 Å i 2650 Å) są częściowo spolaryzowane w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunek wiązki wzbudzającej i kierunek obserwacji, że stopień polaryzacji tych pasm, w granicach błędów doświadczenia, jest wspólny — równy 5,5% i niezależny od ciśnienia w szerokich granicach oraz że pasma fluorescencyjne (3300 Å i 4850 Å), niewystępujące w absorbcji, nie wykazują polaryzacji.

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za powierzenie mi tego tematu, za liczne cenne uwagi i wskazówki, oraz za życzliwość, którą mi okazywał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 23 marca 1935.

---

[3]) $P = \frac{J' - J''}{J' + J''}$ gdzie J' jest natężeniem składowej maksymalnej, a J'' natężeniem składowej minimalnej.

Introduction.

Dans mes recherches précédentes sur la polarisation des bandes de fluctuations 2345—2010 Å j'ai constaté [1]) que ces bandes sont partiellement polarisées, contrairement aux bandes continues 3300 Å et 4850 Å dans lesquelles aucune trace de polarisation n'est visible. Dans ces recherches il m'a semblé que sur certains clichés pris pendant l'étude des bandes de fluctuations, se révélait une certaine polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å.

C'est afin de trancher cette question que j'ai entrepris le présent travail.

La bande 2540 Å est asymétrique, distinctement limitée du côté des ondes courtes et empiète partiellement sur la raie de résonance [2]). Dans la direction des ondes longues, la bande 2540 Å se superpose à la bande 2650 Å dont l'intensité est, comme on sait, fonction de l'intensité de la raie de résonance 2537 Å [3]). Ces deux bandes sont présentes dans l'absorption, de même que les bandes de fluctuations.

Appareillage.

De même que dans mes expériences précédentes, j'excitais la fluorescence à l'aide de la lumière non décomposée de l'étincelle au zinc pour obtenir le même type de fluorescence et pour pouvoir étudier toutes les bandes simultanément. Il m'était difficile, dans ces conditions d'excitation, d'obtenir une intensité suffisante de la bande 2650 Å, à cause de la faible luminosité du système optique servant à l'étude de la polarisation. Afin d'augmenter l'intensité lumineuse j'ai construit un éclateur de forme spéciale. Cet éclateur était muni d'un objectif en quartz (distance focale de 3 cm et luminosité 1 : 1,5), d'un miroir sphérique en métal, d'un arrangement assurant le centrage de l'étincelle par rapport à l'axe optique de l'objectif, d'un dispositif absorbant les oxydes métalliques des électrodes et d'un refroidissement à eau courante [4]).

Malgré que l'intensité de la bande 2650 Å, obtenue avec ces dispositifs, était beaucoup plus faible que celle des autres bandes [5]), elle était

---

1) J. Zieliński, Acta Phys. Pol. *III*, 517, 1934.

2) St. Mrozowski, ZS. f. Phys. *50*, 657, 1928.

3) St. Mrozowski, C. R. Soc. Pol. de Phys. *IV*, 221, 1929.

4) Description détaillée dans ce fascicule, p. 135.

5) La bande 2650 Å apparaît avec plus d'intensité lors de l'excitation par l'étincelle *Al*, mais dans ce cas on constate deux effets de fluorescence superposés. (St. Mrozowski — loc. cit. 3).

toutefois suffisante pour permettre de constater le degré de sa polarisation et le contrôle simultané des bandes continues [6]).

Le récipient, le four et le dispositif optique étaient ceux dont je me suis servi dans mes recherches précédentes; je n'en donne pas la description [1]). J'y ai adapté cependant un spectrographe (à optique en quartz) d'une dispersion plus grande, à cause de la nécessité de séparer la bande 2540 Å de la raie de résonance 2537 Å. La dispersion atteignait cette fois environ 9 Å/mm au voisinage de la raie de résonance 2537 Å

L'accroissement de la dispersion a exigé la prolongation de 4 fois de la durée de l'exposition. Grâce à l'éclateur special, que je viens de mentionner et qui était de six à huit fois plus efficace que le meilleur de ceux dont je m'étais servi auparavant, les temps de pose de 2 heures suffisaient à impressionner la plaque de façon permettant de distinguer, à l'oeil nu, les franges d'interférence de la bande 2650 Å, c'est-à-dire dans la région où ces franges sont les plus faibles.

J'employais à cet effet uniquement les plaques „Opta Super Ortho" de la maison Lumière que je développais pendant trois minutes dans une solution de mètholhydroquinone, préparée selon les indications de maison Lumière.

Résultats.

Les clichés ont montré indubitablement que les bandes 2540 Å et 2650 Å sont partiellement polarisées et que le plan de polarisation est le même que pour la bande de fluctuations, c'est-à-dire le plan parallèle au faisceau excitateur et à la direction de l'observation. Par contre, sur aucun de mes clichés je n'ai pas constaté de polarisation des bandes 3300 Å et 4850 Å.

J'ai évalué ensuite le degré de polarisation [7]) pour l'observation perpendiculaire à la direction de l'irradiation d'une manière identique à celle que j'ai employé pour les bandes de fluctuations; j'ai pu constater que, en cas d'excitation par la lumière non polarisée, le degré de polarisation est égale à 5,5% ± 0,5% aussi bien pour la bande 2540 Å que pour la bande 2650 Å.

En comparant ces résultats aux résultats de mes recherches précédentes, on voit que toutes les bandes de fluorescence de mercure, qui sont

[6]) Les meilleures conditions de luminosité de la bande 2650 Å sont obtenues à une température de la vapeur 360° C et à une pression de $\backsim$ 175 mm.

[7]) $P = \frac{J' - J''}{J' + J''}$; J' est l'intensité de la composante maximum, J'' — l'intensité de la composante minimum.

également des bandes d'absorption (bandes de fluctuations 2345—2010 Å 2540 Å et 2650 Å) sont partiellement polarisées dans le plan contenant la direction du faisceau excitateur et la direction d'observation; le degré de polarisation de ces bandes, aux erreurs expérimentales près, leur est commun et égal à 5,5%. Ce degré de polarisation est indépendant de la pression dans de larges limites; enfin, les bandes de fluorescence continues (3300 Å et 4850 Å), ne paraissant pas dans l'absorption, ne montrent aucune trace de polarisation.

Je remercie sincèrement à M. le Professeur Dr. S. Pieńkowski de m'avoir confié ce travail et d'y avoir contribué par ses précieux conseils si pleins de bienveillance.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 23 mars 1935.

Marjan Puchalik.

Dipolmoment und chemische Struktur.

Bekanntlich hängt die elektrische Polarität zusammengesetzter grösserer Moleküle mit ihrer Asymmetrie eng zusammen. Solche Asymmetrie kann in Molekülen mit symmetrisch gebauten Kernen (etwa in isocyclischen Verbindungen) durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Atomgruppe hervorgerufen werden. Solche Derivate des unpolaren Benzols, wie etwa: C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5I, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$ sind bekanntlich polar. Ähnlich verhalten sich die Naphthole dem Naphthalin gegenüber. Beide Isomere, die aus dem unpolaren symmetrisch gebauten Naphthalin durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die *OH*-Gruppe entstanden sind (α-Naphthol und β-Naphthol), sind polar [1], [2]. Diese Art momenterregender Asymmetrie soll kurz *Substitutionsasymmetrie* bezeichnet werden.

Eine andere Art von Asymmetrie, die auch mit der Entstehung eines Dipolmomentes verbunden zu sein scheint, findet man bei heterocyclischen Verbindungen. Als Beispiel mag hier Thiophen [3]) mit dem Dipolmoment $0{,}63 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh. und Pyridin [4]) ($\mu = 2{,}25 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.) angeführt werden.

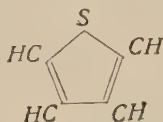
---

1) M. Puchalik. Bull. Int. de l'Acad. Pol. des Sc. Serie A. p. 22, Janvier-Mars 1932; Phys. Zeitschr. *33*, 341, 1932; Kosmos, *57*, A. 1—4, 121. 1932.

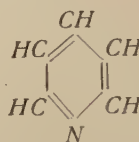
2) Ken iti Higasi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, *24*, 57, 1934.

3) O. Hassel und E. Naeshagen, Tidskr. f. Kjemi og Bergv. Nr. 7, 8, 11, 1930.

4) M. A. Govinda Rau und N. B. Narayanaswamy, Zeitschr. f. phys. Chem. B. *26*, 1/2, 121, 1934.



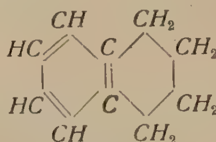
Thiophen
$\mu = 0,63 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



Pyridin
$\mu = 2,25 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

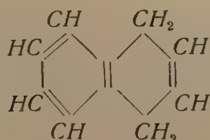
Die Polarität wird in diesem Falle auf eine Kernasymmetrie zurückzuführen sein.

Ausgeprägte Dissymmetrie kommt endlich auch bei isocyclischen Verbindungen, wie etwa im Falle der Tetralinmolekel vor:

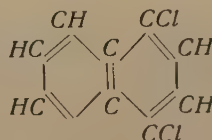


Tetralin
$\mu = 1,66 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Es ist festgestellt worden, dass Tetralin ein verhältnismässig grosses Dipolmoment von $1,66 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh. besitzt [1]. Diese Polarität muss mit der asymmetrischen Verteilung der an den Naphthalinkern angehängten Wasserstoffatome, die eine asymmetrische Lage der Doppelbindungen nach sich zieht, zusammenhängen. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht der Unterschied der polaren Eigenschaften des 1,4-Dihydronaphthalins und des 1,4-Dichlornaphthalins:



1,4 - Dihydronaphthalin
$\mu = 1,4 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



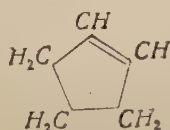
1,4 – Dichlornaphthalin
$\mu = 0$

Beide Hydrierungsprodukte des Naphthalins sind polar [2]. Dagegen soll, den Erfahrungen von N. Nakata [3]) gemäss, das 1,4-Dichlornaphtha-

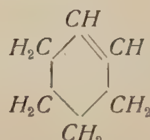
[1]) M. Puchalik. Acta Phys. Pol. 2, 305, 1933.
[2]) M. Puchalik. Acta Phys. Pol. 3, 179, 1934.
[3]) N. Nakata, Chem. Ber. 64, 2, 2059, 1931.

lin keine Polarität aufweisen. Bekanntlich bringt die $C—H$ Bindung gewöhnlich kleine Dipolmomente hervor, während die Chlorsubstitution als ein stark momenterregender Faktor gilt. Die Zusammenstellung obiger Tatsachen mit dem Umstand, dass im unpolaren 1,4-Dichlornaphthalin die Doppelbindungen symmetrisch verteilt sind, scheint dafür zu sprechen, dass die asymmetrische Lage der Doppelbindungen in isocyclischen Kernen mit der Entstehung eines Dipolmomentes in enger Beziehung stehen mag.

2. Um weiteres Beobachtungsmaterial zur Illustration dieser Beziehung zu gewinnen, hat der Verfasser das Cyclopenten und Cyclohexen auf eventuelle Polarität geprüft:



Cyklopenten.



Cyklohexen.

Die Substanzen sind uns durch das Laboratorium für Petroleumtechnologie der Technischen Hochschule [1]) Lwów geliefert worden. Sie wurden vor dem Gebrauch noch einmal destilliert. Ihre Brechungsindices und ihre Dichten sind in der Tabelle I. zusammengestellt.

Tabelle I. [2])

Die Dichten und die Brechnungsindices des Cyklopentens und Cyklohexens.

Verfasser	Substanz	t^0C	$\rho \frac{g}{cm^3}$	ν_D
Filipow	Cyklopenten	18	0,7743	1,4218
Puchalik	"	20	—	1,4228
"	"	25	0,7655	1,4190
Roth und v. Auwers	Cyklohexen	18,7	0,8113	1,446
" " "	"	20	0,8102	—
Puchalik	"	25	0,8006	1,4412

[1]) Herrn Prof. Dr. S. Pilat, Direktor dieses Instituts sowie Herrn Dr. S. Szayna, der für uns diese Substanzen hergestellt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

[2]) Beilstein. Handb. d. org. Chemie V, 61 und 63, 1922 und Suppl. zu V, 29 und 30, 1930.

Zur Bestimmung der Dipolmomente diente das vom Verfasser in seinen früheren Publikationen beschriebene Verfahren. Die Versuche mit Lösungen des Cyclopentens in Benzol zeigten, dass Benzol in diesem Falle als Lösungsmittel ungeeignet ist. Abnorm hohe Werte der Polarisation, sowie auch erhebliche Abweichung vom linearen Verlauf der Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration (sogar in verdünnten Lösungen) weisen auf eine Wechselwirkung der Moleküle des Cyclopentens und des Benzols hin. Aus diesem Grunde wurde zu diesen Bestimmungen nicht Benzol sondern Hexan oder Kohlenstofftetrachlorid als unpolares Lösungsmittel verwendet. Die Resultate sind in den Tabellen IIa und IIb (Cyclopenten) und IIIa und IIIb (Cyclohexen) zusammengefasst.

Tabelle IIa.

Cyklopenten in Hexan. Temp. $25^0\,C$.

$\rho_1 = 0{,}6636\ \frac{g}{cm^3}$ $\rho_2 = 0{,}7655\ \frac{g}{cm^3}$

$\varepsilon_1 = 1{,}914$ $\nu_D^{(2)} = 1{,}4190$

$R_2 = 22{,}50\ cm^3$

$V_{12}\,cm^3$	ε_{12}	$V_1\,cm^3$	n_2	$P_2\,cm^3$
295,70	1,988	265,73	0,3464	39
349,40	1,981	329,90	0,2034	45
313,00	1,958	304,40	0,1015	43
334,60	1,937	330,40	0,0504	40

Mittelwert von $P_2 = 42\ cm^3$

$\mu = 0{,}97 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Tabelle IIb.

Cyklopenten in Kohlenstofftetrachlorid. Temp. $25^0\,C$.

$\rho_1 = 1{,}5860\ \frac{g}{cm^3}$; $\varepsilon_1 = 2{,}233$;

$\nu_D = 1{,}4574$

$\rho_{12}\,\frac{g}{cm^3}$	ε_{12}	$P_{12}\,cm^3$	f_2	$P_2\,cm^3$
1,5731	2,252	28,47	0,0166	42
1,5698	2,258	28,51	0,0227	38
1,5648	2,264	28,63	0,0282	40
1,5582	2,286	28,86	0,0450	40

Mittelwert von $P_2 = 40\ cm^3$

$\mu = 0{,}92 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Tabelle IIIa.

Cyklohexen in Hexan. Temp. $25^0\,C$.

$\rho_2 = 0{,}8006\ \frac{g}{cm^3}$ $\nu_D = 1{,}4412$ $R_2 = 27{,}00\ cm^3$

$V_{12}\,cm^3$	ε_{12}	ν_{12}	$V_1\,cm^3$	n_2	$P_2\,cm^3$	$R_2\,cm^3$
259,11	1,924	—	255,17	0,0382	40	—
179,80	1,930	1,3770	174,35	0,0486	39	26,8
210,21	1,938	—	202,90	0,0713	38	—
202,73	1,961	1,3802	189,50	0,1181	38	27,5

Mittelwert von $P_2 = 39\ cm^3$

$\mu = 0{,}75 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Tabelle IIIb.

Cyklohexen in Kohlenstofftetrachlorid. Temp. 25° C.

$\rho_{12} \frac{g}{cm^3}$	ε_{12}	P_{12} cm³	f_2	P_2 cm³
1,5644	2,243	28,41	0,0197	34
1,5546	2,250	28,59	0,0374	36
1,5414	2,273	28,73	0,0692	35
1,5360	2,294	28,90	0,0853	36

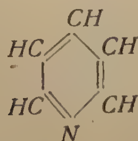
Mittelwert von $P_2 = 35{,}2$ cm³

$\mu = 0{,}63 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Es geht aus ihnen hervor, dass beide Moleküle entschieden polar sind, obwohl ihnen verhältnismässig kleine Werte des elektrischen Momentes zukommen. Demgemäss sind auch die entsprechenden Zahlen mit ziemlich grossen Fehlern (etwa 10%) behaftet.

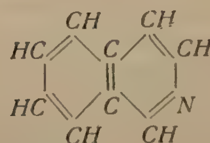
Es ist bekannt, dass Cyclohexan [1] [2] nicht polar ist. Über Cyclopentan sind zwar in der Literatur keine Angaben zu finden, es kann jedoch als wahrscheinlich gelten, dass auch dieser symmetrisch gebaute isocyclische Kohlenwasserstoff keine Polarität zeigen wird.

Sowohl im Cyclopenten als im Cyclohexen beruht die Kernasymmetrie auf einer Doppelbindung. Mit ihr tritt auch das elektrische Moment auf. Die Vermutung, dass eine asymmetrische Lage der Doppelbindungen in isocyclischen Molekeln in ähnlicher Beziehung zur Polarität steht wie etwa die Asymmetrie der Zusammensetzung in heterocyclischen Molekeln, kann noch durch folgende Überlegung bekräftigt werden. Man vergleiche den Unterschied der Dipolmomente des Pyridins und des Isochinolins einerseits mit dem Unterschied der Dipolmomente des Cyclohexens und des 1,2-Dihydronaphthalins anderseits.



Pyridin

$\mu = 2{,}25 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



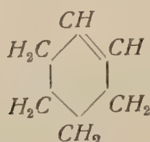
Isochinolin

$\mu = 2{,}54 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Beide polar. Heterocyclische Asymmetrie.

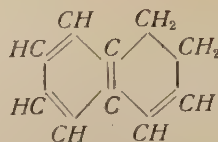
[1] R. Sangewald und A. Weissberger, Phys. Zeitschr. *30*, 268, 1929.

[2] J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. *52*, 1831, 1931.



Cyklohexen

$\mu = 0{\cdot}75 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



1,2 - Dihydronaphthalin

$\mu = 1{,}4 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Beide polar. Asymmetrische Lage der Doppelbindungen.

Sowohl in Isochinolin, wie auch im Falle des 1,2-Dihydronaphthalins ist an den asymmetrisch gebauten Kern einer polaren Molekel der symmetrische Kern des unpolaren Benzols angegliedert worden. Es folgt in beiden Fällen eine Vergrösserung des Dipolmomentes um einige Dezimalen.

Der Verfasser benutzt die Gelegenheit, um dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. St. Loria für die fördernde Unterstützung während der Ausführung dieser Untersuchungen seinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Institut für Experimentalphysik der Universität Lwów.

Eingegangen am 28. März 1935.

J. Kreisler.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten im zweifach angeregten Heliumatom.

Prawdopodobieństwa przejść podwójnie pobudzonego atomu helu.

Streszczenie.

Niedawno wysunięto przypuszczenie [1]), że linje koronu należą do widzialnej części widma podwójnie pobudzonego atomu helu. W celu rozstrzygnięcia tej kwestji, ważne byłoby eksperymentalne otrzymanie i zbadanie tego widma. W związku z tem nasuwa się zagadnienie obliczenia prawdopodobieństw przejść odpowiadających tym linjom. Celem zorjentowania się co do rzędu wielkości tych prawdopodobieństw obliczam w tej pracy (dla przykładu) prawdopodobieństwa spontanicznych przejść ze stanu $2s3s^3S$ do wszystkich innych stanów. Okazuje się, że najbardziej prawdopodobne są t. zw. „bezpromieniste" przejścia, mniej prawdopodobne są przejścia do stanów $1snp^3P$, natomiast bardzo mało prawdopodobne są przejścia do stanu $2s2p^3P$. Linja widmowa odpowiadająca tym ostatnim przejściom i leżąca w bliskim nadfjolecie jest właśnie tą linją, która ew. pozostaje w związku z linjami koronu.

Skoro uwzględnimy ponadto trudności równoczesnego pobudzenia obu elektronów w atomie helu, dochodzimy na podstawie uzyskanych tutaj wyników do wniosku, że możliwości otrzymania widzialnej (czy też leżącej w bliskim nadfjolecie) części podwójnie pobudzonego atomu helu są minimalne.

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu J. K. we Lwowie.

Rękopis otrzymany dn. 30 marca 1935.

---

[1]) A. H. Rosenthal, Zs. f. Astrophysik, *1*, 115, 1930 i S. Goudsmith and Ta-You-Wu, Astrophys. J. *80*, 154, 1934.

Einleitung. Das Problem der Coroniumlinien ist bis jetzt noch nicht geklärt worden. Schon das Aussehen dieser Linien, und zwar ihre auffallende Breite (die in manchen Fällen sogar 1 Å erreicht [1]) weist darauf hin, dass man die Lösung dieses Problems nicht in derselben Richtung suchen darf, in welcher das Problem der Nebuliumlinien gelöst wurde; denn die Coroniumlinien gehören wahrscheinlich nicht zu den „verbotenen Übergängen". Die grosse Breite dieser Linien scheint eher darauf hinzuweisen, dass die Anfangs- (oder Endzustände), welche diesen Linien entsprechen, von sehr kurzer Lebensdauer sein müssen. Eine der sich hier darbietenden Möglichkeiten, die auch in Betracht genommen wurde [2], ist folgende: die Coroniumlinien entstehen beim Übergange des Heliumatoms von einem Zustande, in welchem beide Elektronen angeregt sind, in irgendeinen anderen Zustand. Es besitzen nämlich die Zustände eines Heliumatoms, in welchem beide Elektronen angeregt sind eine sehr kurze Lebensdauer. Da aber die Coroniumlinien im sichtbaren Teil des Spektrums liegen, so folgt darauss, dass auch im Endzustande beide Elektronen des Heliumatoms angeregt sein müssen, denn sonst müssten die dazugehörigen Linien im fernen Ultraviolett auftreten.

Es wäre interessant, im Zusammenhang mit dieser Auffassung, die zum sichtbaren Spektrum des zweifach angeregten Heliumatoms gehörenden Linien experimentell zu untersuchen. Man könnte dann auf diese Weise feststellen, ob die Coroniumlinien tatsächlich dem Spektrum des zweifach angeregten Heliumatoms zugehören. Das sichtbare Spektrum des zweifach angeregten Heliumatoms bemühte sich schon A. H. Rosenthal zu erhalten [3]), und zwar erhielt er gewisse neue Linien (5058,9, 5028,8, 4958,9, 4269,5, 4258,5 Å u. a.); er war aber nicht imstande zu entscheiden, ob diese Linien dem Spektrum des zweifach angeregten Heliumatoms gehören.

Wenn wir einen Zustand des Heliumatoms, in welchem beide Elektronen angeregt sind (wobei mindestens eins der Elektronen sich auf einem Energieniveau, das $> 2s$ ist) in Betracht ziehen, so sind aus diesem Zustande folgende spontane Übergänge zu erwarten [3]).

a) strahlungslose Übergange, d. h. solche Übergange, bei welchen ein Elektron in dem Normalzustand gelangt, während die ganze dabei

---

[1]) W. R. Wright and H. Curtis. J. Opt. Soc. Amer. *21,* 154, 1934 und B. Lyot, C. R. *193,* 1169, 1931.

[2]) A. H. Rosenthal, Zs. f. Astrophysik, 1, 115, 1930 und S. Goudsmith and Ta-You-Wu, Astrophys. J. *80,* 154, 1934.

[3]) A. H. Rosenthal, Zs. f. Phys. *84,* 794, 1933.

freiwerdende Energie zum Abreissen des anderen Elektrons vom Atom verbraucht wird;

b) Übergänge in einen Zustand, in welchem noch beide Elektronen angeregt sind;

c) Übergänge in einen Zustand, in welchem nur noch ein Elektron angeregt ist, während das andere sich im Normalzustande befindet.

Für das hier besprochene Problem sind die Übergänge unter b) die wichtigsten, denn die dazugehörigen Spektrallinien könnten, wie wir schon oben erwähnt haben, in einem gewissen Zusammenhang mit den Coroniumlinien stehen.

Im Zusammenhang mit dieser Frage wäre es interessant, das Verhältnis der oben besprochenen Übergangswahrscheinlichkeiten kennen zu lernen. Auf dieser Grundlage könnte nämlich eine gewisse Vorstellung gebildet werden, inwieweit bei experimenteller Untersuchung des Spektrums des zweifach angeregten Heliumatoms das Auftreten der sichtbaren Spektrallinien oder derjenigen Linien die dem nahen Ultraviolett angehören, erwartet werden könnte.

Um eine Vorstellung über die Grössenordnung des Verhältnisses dieser Übergangswahrscheinlichkeiten zu gewinnen, berechnen wir hier, als Beispiel, die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten vom Zustand $2s3s^3S$ zu allen anderen Zuständen.

1. *Die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Übergänge.* Man spricht von den strahlungslosen Übergängen, wenn ein diskreter Eigenwert des betrachteten Systems in einem Bereich liegt, welcher auch ein kontinuierliches Spektrum dieses Systems enthält. Einen solchen Fall haben wir z. Beispiel, wenn beide Elektronen des Heliumatoms angeregt sind, denn die Energie dieses Zustandes ist grösser als die Energie des einfach ionisierten Heliumatoms im Grundzustande. Unter dem Einfluss der Wechselwirkung der Elektronen im Atom werden strahlungslose Übergänge vom Zustande, in welchem beide Elektronen angeregt sind, in einen Zustand, in dem ein Elektron im Normalzustand und das andere auf einem kontinuierlichem Energieniveau sich befinden, induziert.

Diese strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) findet man mittels folgender bekannten Diracschen Formel:

$$P = \frac{4\pi^2}{h} |V_{n,w}|^2, \tag{1}$$

$$V_{n,w} = \int \Psi_n^* V \Psi_w \, d\tau \tag{1a}$$

wobei P die Übergangswahrscheinlichkeit, h die Planck sche Konstante, V das Störungspotential, Ψ_n eine Eigenfunktion, welche zu einem diskreten Eigenwert E_n gehört und Ψ_w eine Eigenfunktion, welche zu einen gewissen Eigenwert W aus dem kontinuierlichen Eigenwertspektrum gehört, bezeichnen. Es muss dabei die Bedingungsleichung.

$$E_n = W \tag{2}$$

erfüllt sein. In unserem Fall setzen wir:

$$V = \frac{e^2}{r_{12}},$$

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_3(2)\, u_2(1) - u_3(1)\, u_2(2)], \tag{3}$$

$$\Psi_w = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(1)\, u_w(2) - u_1(2)\, u_w(1)], \tag{4}$$

wo e die Elektronenladung, r_{12} den Abstand der Elektronen, u_1, u_2 und u_3 die normierten Eingenfunktionen des Elektrons eines wasserstoffähnlichen Atoms, das sich in den Zuständen *1s, 2s* oder *3s* befindet, bezeichnen, wobei wir für u_1 und u_2 die Kernladung $Z = 2$ und für u_3 und u_w $Z = 1$ setzen. u_w soll die Wasserstoffeigenfunktion, welche zum kontinuierlichen Eigenwert W gehört, bezeichnen, wobei die Bedingung (2) erfüllt sein muss. Für u_1, u_2, μ_3 und u_w haben wir:

$$u_1(Z, j) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr_j}, \tag{5}$$

$$u_2(Z, j) = \left(\frac{Z^3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{Zr_j}{2}\right) e^{-\frac{Zr_j}{2}}, \tag{6}$$

$$u_3(Z, j) = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [27 - 18\, Zr_j + 2\,(Zr_j)^2]\, e^{-\frac{Zr_j}{3}}, \quad (j = 1, 2) \tag{7}$$

$$u_w(Z, j) = R_w(Z, j)\, P_\lambda^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}$$

$$R_w(Z,i) = (-1)^{\lambda+1} \frac{\sqrt{2Z}}{\sqrt{1-e^{-2n\pi}}} \prod_{s=1}^{\lambda} \sqrt{s^2+n^2}\,(2kr_j)^{-\lambda+1} \cdot \tag{8}$$

$$\frac{1}{2\pi}\int e^{-2ikr_j\xi}\left(\xi+\frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1}\left(\xi-\frac{1}{2}\right)^{in-\lambda-1} d\xi,$$

$$W=\frac{1}{2}k^2\,;\quad n=\frac{Z}{k}$$

wobei das Integral in Formel (8), als ein auf einem beliebigen geschlossenem, die Punkte $\xi=\pm\frac{1}{2}$ umschliessendem Wege zu nehmendes Integral in der komplexen ξ-Ebene zu betrachten ist.

Die Ausdrücke (5), (6), (7) und (8) haben wir jetzt in die Formeln (3) und (4) und diese nachher in die Formel (1a) einzusetzen. Wenn wir noch die Formel:

$$\int\int\frac{f(r_1)\,g(r_2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 = 16\pi^2\int_{r_1}^{\infty} f(r_1)\,r_1\int_{r_2=0}^{r_1} g(r_2)\,r_2^2\,dr_2\,dr_1 +$$

$$+16\pi^2\int_{r_1=0}^{\infty} f(r_1)\,r_1^2\int_{r_2=r_1}^{\infty} g(r_2)\,r_2\,dr_2\,dr_1$$

benutzen, erhalten wir als Resultat elementarer Integrationen die Formel:

$$V_{nw} = -0{\cdot}01\,K(4)+0{\cdot}06\,K(3)-0{\cdot}04\,K(2)+$$
$$+0{\cdot}016\,K(1)+0{\cdot}096\,[K_1(0)+K_1(1)-K_1(0)],$$

wo:

$$K(n)=\frac{(-2k)^{-\lambda-1}}{2\pi}\int_{r=0}^{\infty} r^n e^{-\left(\frac{10}{3}+2ik\xi\right)r}dr\int\left(\xi+\frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1}\left(\xi-\frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1} d\xi=$$

$$=\frac{(-2k)^{-\lambda-1}}{2\pi}\int\frac{\left(\xi+\frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1}\left(\xi-\frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1}}{\left(\frac{10}{3}+2ik\xi\right)^{n+1}}\,d\xi,$$

und

$$K_1(n)=(-2k)^{-\lambda-1}\int_{r=0}^{\infty} r^n e^{-(1+2ik\xi)}\,dr\int\left(\xi+\frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1}\left(\xi-\frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1} d\xi=$$

$$= \frac{(-2k)^{-\lambda-1}}{2\pi} \int \frac{\left(\xi + \frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1} \left(\xi - \frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1}}{(1+2ik\xi)^{n+1}}$$

ist.

Diese Integrale berechnen wir mittels Cauchyschen Satzes in folgender Weise:

$$K(n) = \frac{(-i)^{\lambda+1}}{(2ik)^{n+2}} \frac{d^n}{d\xi^n} \left[\left(\xi + \frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1} \left(\xi - \frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1}\right]_{\xi = -\frac{5}{3}}.$$

$$K_1(n) = \frac{(-i)^{\lambda+1}}{(2ik)^{n+1}} \frac{d^n}{d\xi^n} \left[\left(\xi + \frac{1}{2}\right)^{-in-\lambda-1} \left(\xi - \frac{1}{2}\right)^{+in-\lambda-1}\right]_{\xi = -\frac{1}{2}}.$$

Nachdem wir die entsprechenden Rechnungen ausgeführt haben, bekommen wir:

$$V_{nW} = 0{\cdot}00646$$

und daraus folgt weiter:

$$P = 0{\cdot}00253 \,.\, 4\pi R_y,$$

wo $4\pi R_y = 4{\cdot}1342 \,.\, 10^{+16}$ sec^{-1}, es ist also:

$$P = 1{\cdot}046 \,.\, 10^{14} \text{ sec}^{-1}.$$

2. *Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustande $2s3s^3S$ in den Zustand $2s2p^3P$.*

Wir berechnen hier die Wellenfunktion des Zustandes $2s3s^3\,S$ nach einer Methode, die zuerst Eckart[1]) angegeben wurde. Diese Methode besteht, wie bekannt, darin, dass man bei der Berechnung einer Wellenfunktion z. B. der Wellenfunktion des Zustandes $2s3s^3\,S$ in folgender Weise vorgeht: Man setzt für die normierte Wellenfunktion des Zustandes $2s3s^3\,S$ folgenden Ausdruck:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-b^2)}} \left[u_2(\alpha, 1)\, u_3(\beta, 2) - u_2(\alpha, 2)\, u_3(\beta, 1)\right], \qquad (9)$$

$$b = \int u_2(\alpha, 1)\, u_3(\beta, 1)\, d\tau_1,$$

[1]) C. Eckart. Phys. Rev. *36*, 878, 1930.

ein, wo u_2 und u_3 Funktionen sind, welche durch (7) und (8) definiert werden, wobei die „Abschirmungskonstanten" α bzw. β, die anstatt der Kernladung Z auftreten, so zu wählen sind, dass der Ausdruck für die Energie E:

$$E = \{[2(Z-\sigma_1)-\alpha]\frac{\alpha}{4} + [2(Z-\sigma_2)-\beta]\,\beta/9\}/(1-b^2),$$

wo

$$\sigma_1 = -(Z-\beta)\,b^2 x/(1-x); \quad \sigma_2 = A - [B-(Z-\alpha)\,b^2/(1-x)], \; x = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$A = \frac{9}{\beta}\int\int\frac{[u_2(\alpha, 1)\,u_3(\beta, 1)]^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2,$$

und

$$B = \frac{9}{\beta}\int\int\frac{u_2(\alpha, 1)\,u_3(\beta, 1)\,u_2(\alpha, 2)\,u_3(\beta, 2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2$$

zum Minimum wird.

Dem Beispiel von Vinti[1]) folgend, benutzen wir in dieser Arbeit „einparametrige" Funktionen. Wir setzen nämlich für die normierte Wellenfunktion des Zustandes $2s3s^3\,S$ anstatt (9) folgenden Ausdruck ein:

$$\Psi_1' = \frac{1}{\sqrt{2(1-c^2)}}[u_2(Z, 2)\,u_3(\beta, 1) - u_2(Z, 1)\,u_3(\beta, Z)]; \; c =$$
$$= \int u_2(Z, 1)\,u_3\,\beta, 1)\,d\tau_1; \; Z = 2$$

Aus den Rechnungen von Eckart[2]) folgt nämlich, dass die zahl α (für He) im allgemeinen sich nur wenig von 2 unterscheidet. Diese „einparametrigen" Funktionen besitzen ausserdem die Eigenschaft, dass sie zu allen Wellenfunktionen orthogonal sind, die wir weiter unten zur Beschreibung derjenigen Zustände benutren wollen, welche $< 2s3s^3S$ sind.

In diesem Falle erhalten wir für E:

$$E = -\left\{[2(Z-\sigma_1)-Z]\frac{Z}{4} + [2(Z-\sigma_2)-\beta]\frac{\beta}{9}\right\}\Big/(1-c^2)$$

wo $\sigma_1 = 2c^2$, $\sigma_2 = A - B$,

---

1) P. Vinti, Phys. Rev. Bd. *42*, 632, 1932.
2) C. Eckart, l. c.

$$A=\frac{9}{\beta}\int\int\frac{[u_2(Z,1)\,u_3(\beta,1)]^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2=\frac{4\beta^2}{3\pi}\left\{\frac{3}{16}\frac{1}{\beta^2}-\frac{1}{16}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^2}+\right.$$

$$+\frac{8\beta-9}{96}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^3}-\frac{16\beta^2-54\beta+27}{288}\,\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^4}+$$

$$+\frac{8\beta^3-72\beta^2+108\beta-81}{432}\,\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^5}-\left(\frac{5\beta^4}{1944}-\right.$$

$$\left.-\frac{5\beta^3-20\beta^2+45\beta}{72}\right)\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^6}-\frac{5\beta^4-60\beta^3+360\beta^2}{432}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^7}-$$

$$\left.-\frac{35\beta^4-630\beta^3}{1296}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^8}-\frac{35\beta^4}{324}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^9}\right\},$$

und

$$B=\frac{9}{\beta}\int\int\frac{u_2(Z,1)\,u_3(\beta,1)\,u_2(Z,2)\,u_3(\beta,2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2=$$

$$=\frac{8\beta^2}{3\pi}\left\{\frac{13}{8}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^5}-\frac{253\beta}{24}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^6}+\frac{1333\beta^2}{72}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^7}+\right.$$

$$+\frac{408\beta^2-223\beta^3}{54}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^8}-\frac{1318\beta^3+77\beta^4}{54}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^9}+$$

$$\left.+\frac{1047\beta^4+93\beta^5}{243}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^{10}}+\frac{3870\beta^4+325\beta^5}{486}\,\frac{1}{\left(1+\frac{\beta}{3}\right)^{11}}\right\}.$$

Der Wert von β, für welchen E zum Minimum wird, wird teilweise numerisch, teilwise graphisch berechnet [1]. Wir erhalten auf diese Weise den Wert $\beta = 1.64$. Diesem entspricht $E = -1.17$ [2], was ziemlich gut mit dem Werte $E = -1.222$, welchen Ta-You-Wu [3] nach der Methode der „zweiparametrigen" Funktionen gefunden hat, übereinstimmt.

[1] Näheres siehe bei Eckart, l. c.

[2] Hier und weiter unten wird die Energie ausgedrückt in atomären Einh.

[3] Ta-You-Wu, Phys. Rev. *46*, 239, 1934.

Die Wellenfunktion, welche den Zustand $2s2p^3P$ beschreibt, haben wir auch in der oben beschriebener Weise berechnet. Wir konnten uns dabei teilweise auf die Rechungen von V i n t i stützen, welcher die Wellenfunktion des Zustandes $2s2p^1S$ bestimmt hat. Die Wellenfunktion des Zustandes $2s2p^3P$ stellen wir folgendermassen dar:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_2(Z,1)\, v_2(\gamma,2) - u_2(Z,2)\, v_2(\gamma,1)],$$

wo v_2 die Wellenfunktion des Zustandes $2p$ bezeichnet, und zwar

$$v_2(Z,j) = \left(\frac{Z^3}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{Zr_j}{2} e^{-\frac{rZ_j}{2}}$$

und wo γ dieselbe Rolle, wie früher β spielt. Für Energie E haben wir in diesem Falle:

$$E = -\frac{Z^2}{4} - [2(Z-\sigma)-\gamma]\,\gamma/4\;^{1}),$$

wo $\sigma = I - J$

und

$$I = \frac{4}{\gamma} \int\int \frac{[u_2(Z,1)\, v_2(\gamma,1)]^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \frac{x}{(1+x)^5}\left[1 + \frac{5x}{1+x} - \frac{15x^2}{(1+x)^2} + \right.$$

$$+ \frac{105x^2}{(1+x)^3} + \frac{x^3}{(1+x)^3}\left[1 + \frac{3(1-x)}{1+x} + \frac{5(3x^2-6x+2)}{(1+x)^3} + \right.$$

$$\left. + \frac{15x(3x-4)}{(1+x)^4} + \frac{105x^2}{(1+x)^5}\right]$$

$$J = \frac{4}{\gamma} \int\int \frac{u_2(Z,1)\, v_2(\gamma,1)\, u_2(Z,2)\, v_2(\gamma,2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$= \frac{4x^3}{3(1+x)^7}\left[14 - \frac{98x}{1+x} + \frac{185x^2}{(1+x)^2}\right], \quad x = \frac{Z}{\gamma}.$$

Der Wert von γ, für welchen E zum Minimum wird, beträgt hier $\gamma = 1.62$. Diesem Werte entspricht der Wert $E = 1.49$ was gut mit dem Werte $E = 1.504$, welchen T a - Y o u - W u [1]) nach der Methode der „zweiparametrigen" Funktionen gefunden hat, übereinstimmt.

---

1) T a - Y o u - W u, l. c.

Den Wert der Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustande $2s3s^3S$ zum Zustande $2s2p^3P$ entnehmen wir der Formel:

$$A_{n,m} = \frac{64\,\pi^4}{3} \frac{e^2}{h} \frac{\nu^3}{c^3} \left\{ |x_{n,m}|^2 + |y_{n,m}|^2 + |z_{n,m}|^2 \right\}, \tag{10}$$

wo A_{nm} die Überganswahrscheinlichkeit, h die Planck sche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Frequenz der betreffenden Spektrallinie [1]) und

$$x_{nm} = \int (x_1 + x_2)\, \Psi_n^* \Psi_m \, d\tau_1 \, d\tau_2 \text{ u. s. w.}$$

Als Resultat dieser Rechnungen erhalten wir:

$$A_{(2s2p^3P,\; 2s3s^3S)} = 0{\cdot}151 \,.\, 10^8 \, sec^{-1}.$$

3. *Die Übergangswahrscheinlichkeiten von dem Zustande $2s3s^3S$ zu den Zuständen $1snp^3P$.*

Die Wellenfunktion, welche den Zustand $1s2p^3P$ beschreibt nehmen wir direkt von Eckart [2]). Er erhält nämlich für diese Funktion folgenden Ausdruck:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(\alpha, 1)\, v_2(\beta, 2) - u_1(\alpha, 2)\, v_2(\beta, 1)],$$

wo $\alpha = 1.99$ und $\beta = 1.09$.

Die Wellenfunktionen, welche die übrigen Zustände $1snp^3P$ $(n > 2)$ beschreiben, können wir in folgender Weise darstellen:

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(Z, 1)\, v_n(Z-1, 2) - u_1(Z, 2)\, v_n(Z-1, 1)]; \quad Z = 2$$

wo v_n die Wellenfunktion des Zustandes np bezeichnet, d. h. wir nehmen an, dass das erste Elektron sich unter dem Einfluss der voller Kernladung befindet, während es diese Ladung in solcher Weise abschirmt, dass auf das zweite Elektron nur die Ladung Z—1 wirkt. Wir sind für diese Annahme berechtigt, weil das zweite Elektron in diesen Fällen weit genug vom Kern und von dem ersten Elektron verweilt.

---

[1]) Diese Frequenz entnehmen wir den Energiewerten, die Ta-You-Wu (l. c.) berechnet hat.

[2]) C. Eckart, l. c.

Wir berechnen hier die Übergangswahrscheinlichkeiten A_n vom Zustande $2s3s^3S$ zu den *Zuständen* $1snp^3P$ ($n = 2 \ldots 8$).
Die Resultate werden hier in folgender Tabelle wiedergegeben:

n	$\lvert R_n \rvert^2$	A_n
2	1.995	$500 \cdot 6.10^8$ sec^{-1}
3	0.1254	26.9 „
4	0.0313	6.41 „
5	0.0124	2.47 „
6	0.0074	1.46 „
7	0.0036	0.71 „
8	0.0030	0.59 „

wo

$$R_n = \frac{1}{\sqrt{1-c^2}} \int u_3(\beta, 1)\, u_1(Z, 1)\, d\tau_1 \int R^{(u_2)}(Z, 2)\, R^{(v_n)}(Z-1, 2)\, r_2^3\, dr_2; \; Z=2$$

$Z = 2$ und $R(u_2)$ and $R(v_n)$ den Radialteil der entsprechenden Funktionen u_2 (Z) bzw. v_n (Z—1) bezeichnen.

Aus den obigen Rechnungen ergibt sich, dass die strahlunglosen Übergänge die wahrscheinlichsten sind. Weiterhin besitzen auch die Übergänge vom Zustande $2s3s^3S$ zu den Zuständen $1s2p^3S$, $1s3p^3P$,.... u. s. w. eine ziemlich grosse Wahrscheinlichkeit. Die Spektrallinien, welche diesen Übergängen entsprechen, liegen im fernen Ultraviolett. Die Übergänge vom Zustande $2s3s^3S$ in den Zustand $2s2p^3P$ sind dagegen sehr selten, die Spektrallinie, welche diesem Übergange entspricht, liegt im sehr nahen Ultraviolett und steht vielleicht im Zusammenhang mit den Coroniumlinien.

Zusammenfassend können wir sagen, (wenn man noch die Schwierigkeit der Anregung der beiden Elektronen im Heliumatom in Betracht zieht), dass die Aussichten auf den experimentellen Nachweis der sichtbaren (evt. im nahen Ultraviolett liegenden) Spektrallinien, die dem doppelt angeregten Heliumatom angehören, minimal sind.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, dem Herrn Prof. S. Szczeniowski für sein förderndes Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Institut für Theoretische Physik der Universität Lwów.

Eingegangen am 30 März 1935.

A. Piekara.

Théorie de l'effet du champ magnétique et électrique sur la constante diélectrique.

Teorja wpływu pola magnetycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną.

Streszczenie.

Hypoteza „odkształcenia magnetycznego" molekuł została sformułowana matematycznie przy pomocy równań (1), oraz uogólniona na odkształcenie elektryczne przy pomocy analogicznych równań (20). Na podstawie tej hypotezy rozwinięto teorję kinetyczną wpływu pola magnetycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną ciał. W przypadku pola magnetycznego otrzymuje się wzory (15) i (16), które dają zgodność z niedawnemi doświadczeniami A. Piekary i M. Schérera (vid. [2])). W przypadku pola elektrycznego teorja prowadzi do wzorów (25) i (26), które wyjaśniają odstępstwa od teorji Debye'a, znalezione przez Kautzscha [11]).

W świetle powyższej teorji badania wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną ciał zyskują nowe znaczenie dla poznania struktury molekuły.

Pracownia Fizyczna Gimn. im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 30 marca 1935

Nous avons été amenés dans „la contribution II" [1]) à une hypothèse qui peut expliquer les résultats expérimentaux concernant l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides (voir „la contribution I" [2])). Nous donnons ci-dessous le développement mathématique d'une théorie cinétique basée sur cette hypothèse.

---

1) A. Piekara, ce volume, p. 73.

1. Cas du champ magnétique.

§ 1. *L'hypothèse proposée.* — Nous faisons l'hypothèse suivante: sous l'action d'un champ magnétique la molécule acquiert un faible moment électrique „induit" μ^{em} [3]) qui est proportionnel au carré de l'intensité du champ magnétique [4]). Rapportons la molécule à trois axes rectangulaires x, y, z quelconques, liés avec elle. D'une façon générale, les composantes du moment $\overrightarrow{\mu^{em}}$ s'expriment par les formules:

$$\left.\begin{aligned} \mu_x^{em} &= q_{11} H_x^2 + q_{12} H_y^2 + q_{13} H_z^2, \\ \mu_y^{em} &= q_{21} H_x^2 + q_{22} H_y^2 + q_{23} H_z^2, \\ \mu_z^{em} &= q_{31} H_x^2 + q_{32} H_y^2 + q_{33} H_z^2. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Nous appelons ces neuf quantités q_{ij} coefficients de la déformation magnétique d'une molécule et le moment $\overrightarrow{\mu^{em}}$ — moment de la déformation magnétique.

§ 2. *Calcul de la polarisabilité électrique.* — Nous allons appliquer les notations suivantes:

a_{11}, a_{22}, a_{33}, $a_{12} = a_{21}$, $a_{23} = a_{32}$, $a_{13} = a_{31}$ — les composantes de la polarisabilité électrique d'une molécule,

b_{11}, b_{22}, b_{33}, $b_{12} = b_{21}$, $b_{23} = b_{32}$, $b_{13} = b_{31}$ — les composantes de sa polarisabilité magnétique,

μ_1, μ_2, μ_3 — les composantes du moment permanent électrique,

α_1, α_2, α_3 — les cosinus directeurs des axes x, y, z par rapport à l'axe $\overrightarrow{E}$,

β_1, β_2, β_3 — les cosinus directeurs des mêmes axes par rapport à l'axe $\overrightarrow{H}$,

Ω — l'angle entre les deux champs extérieurs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$,

E^0 — l'intensité du champ électrique agissant sur la molécule; il diffère, en général, de la valeur E mais a la même direction que le champ extérieur.

---

[2]) A. Piekara, ce volume, p. 53.

[3]) La notation ^{em} indique que la grandeur en question exprime une propriété électrique acquise dans un champ magnétique. (Le moment μ^{em} nous avons désigné dans la note précédante par μ_H).

[4]) Parce que les forces agissant entre deux dipôles magnétiques induits sont proportionnelles à H^2. D'autre part on suppose que les forces de rappel sont quasi-élastiques, si les déplacements des dipôles sont assez petits. C'est pourquoi notre hypothèse n'est qu'une première approximation.

Un ensemble de molécules diamagnétiques est placé dans ces deux champs. Le moment électrique total $\vec{m}$ acquis par chacune d'elles a pour composantes:

$$\left.\begin{aligned} m_x &= \mu_1 + (a_{11}\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 + a_{13}\alpha_2) E^0 + (q_{11}\beta_1^2 + q_{12}\beta_2^2 + q_{13}\beta_3^2) H^2, \\ m_y &= \mu_2 + (a_{21}\alpha_1 + a_{22}\alpha_2 + a_{23}\alpha_3) E^0 + (q_{21}\beta_1^2 + q_{22}\beta_2^2 + q_{23}\beta_3^2) H^2, \\ m_z &= \mu_3 + (a_{31}\alpha_1 + a_{32}\alpha_2 + a_{33}\alpha_3) E^0 + (q_{31}\beta_1^2 + q_{32}\beta_2^2 + q_{33}\beta_3^2) H^2. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Remarquons que les mesures de constante diélectrique s'effectuent, en général, à l'aide de champs électriques très faibles, c'est pourquoi nous ne considérerons pas la déformation électrique des molécules (au cas contraire — voir plus bas). La composante m du moment total suivant $\vec{E}$ s'exprime par la formule:

$$m = M + AE^0 + QH^2, \quad (3)$$

où on a posé pour abréger:

$$M = \mu_1\alpha_1 + \mu_2\alpha_2 + \mu_3\alpha_3, \quad (4)$$

$$A = a_{11}\alpha_1^2 + a_{22}\alpha_2^2 + a_{33}\alpha_3^2 + 2a_{12}\alpha_1\alpha_2 + 2a_{23}\alpha_2\alpha_3 + 2a_{31}\alpha_3\alpha_1, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} Q = q_{11}\beta_1^2\alpha_1 + q_{12}\beta_2^2\alpha_1 + q_{13}\beta_3^2\alpha_1 + q_{21}\beta_1^2\alpha_2 + \\ + q_{22}\beta_2^2\alpha_2 + q_{23}\beta_3^2\alpha_2 + q_{31}\beta_1^2\alpha_3 + q_{32}\beta_2^2\alpha_3 + q_{33}\beta_3^2\alpha_3. \end{aligned} \quad (6)$$

On trouve l'énergie potentielle $W_e = -\int m\, dE$ due au champ électrique:

$$W_e = -ME^0 - \frac{1}{2}AE^{02} - QH^2E^0. \quad (7)$$

L'énergie de la molécule due au champ magnétique est égale à:

$$W_m = -\frac{1}{2}BH^2, \quad (8)$$

où: $B = b_{11}\beta_1^2 + b_{22}\beta_2^2 + b_{33}\beta_3^2 + 2b_{12}\beta_1\beta_2 + 2b_{23}\beta_2\beta_3 + 2b_{31}\beta_3\beta_1,$ (9)

donc pour l'énergie totale W nous avons l'expression:

$$W = -ME^0 - \frac{1}{2}AE^{02} - QH^2E^0 - \frac{1}{2}BH^2. \quad (10)$$

Sous l'action des deux champs extérieurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ les molécules tendent à prendre une orientation privilégiée. Cette tendance est contrariée par le mouvement thermique. Il s'établit ainsi un équilibre statistique. La valeur moyenne statistique $\overline{\overline{m}}$ de la composante du moment électrique suivant l'axe $\vec{E}$ est donnée par la loi de Boltzmann:

$$\overline{\overline{m}} = \frac{\overline{m\, e^{-\frac{W}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{W}{kT}}}}, \tag{11}$$

où le trait simple désigne la valeur moyenne géometrique. Nous allons tenir compte de la saturation magnétique des moments magnétiques induits, en négligeant la saturation des moments de la déformation. C'est pourquoi on peut se limiter à trois termes du développement en série:

$$\overline{\overline{m}} = \overline{m} + \frac{\overline{m}\,\overline{W} - \overline{m\,W}}{k\,T} + \frac{\overline{m}\,\overline{W^2} - 2\,\overline{m\,W}\,\overline{W} + \overline{m\,W^2}}{2\,k^2\,T^2}. \tag{12}$$

On obtien dans ces conditions:

$$\overline{\overline{m}} = E^0\left(\gamma + \gamma^{em}_{sat.} + \gamma^{em}_{déf.}\right), \tag{13}$$

où:

$$\left.\begin{aligned} \gamma &= \overline{A} + \frac{\overline{M^2}}{k\,T}, \\ \gamma^{em}_{sat.} &= \frac{H^2}{2\,k\,T}\left(\overline{AB} - \overline{A}\,\overline{B}\right) + \frac{H^2}{2\,k^2\,T^2}\left(\overline{M^2 B} - \overline{M^2}\,\overline{B}\right), \\ \gamma^{em}_{déf.} &= \frac{1}{k\,T}\left(2\,\overline{MQ}\,H^2 + \overline{Q^2}\,H^4\right). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Tous calculs faits [5]), on obtient pour la valeur moyenne statistique $\overline{\overline{\alpha}}$ de la

---

[5]) En ce qui concerne $\gamma^{em}_{sat.}$ — voir la Contribution I. Pour calculer $\gamma^{em}_{déf.}$ remarquons que $\overline{\alpha_i\,\alpha_j\,\beta_k^2\,\beta_l^2} = 0$ et

$$\overline{\alpha_i^2\,\beta_j^2\,\beta_k^2} = \begin{cases} \frac{1}{35}\,(1 + 4\,\cos^2\,\Omega) & (i = j = k) \\ \frac{1}{35}\,(3 - 2\,\cos^2\,\Omega) & (i \neq j = k) \\ \frac{1}{105}\,(2 + \cos^2\,\Omega) & (i = j \neq k) \\ \frac{1}{105}\,(3 - 2\,\cos^2\,\Omega) & (i \neq j \neq k) \end{cases}$$

polarisabilité d'une molécule $\left(\overline{\overline{\alpha}} = \frac{\partial \overline{\overline{m}}}{\partial E^0}\right)$ l'expression:

où:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\overline{\alpha}} &= \gamma + \gamma^{em}_{sat.} + \gamma^{em}_{déf.}, \\ \gamma &= \frac{1}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}) + \frac{\mu^2}{3kT}, \\ \gamma^{em}_{sat.} &= (\Theta^{em}_1 + \Theta^{em}_2) H^2, \\ \gamma^{em}_{déf.} &= (D^{em}_1 H^2 + D^{em}_2 H^4. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$\gamma^{em}_{sat.}$ ne diffère guère de (15), de la Contribution I, mais dans le cas des axes x, y, z quelconques $(a_{ij} \neq 0)$ on a:

$$\left.\begin{aligned} \Theta^{em}_1 &= \frac{3\cos^2\Omega - 1}{90\,kT}[(a_{11} - a_{22})(b_{11} - b_{22}) + (a_{22} - a_{33})(b_{22} - b_{33}) + \\ &\quad + (a_{33} - a_{11})(b_{33} - b_{11}) + 6(a_{12}b_{12} + a_{23}b_{23} + a_{31}b_{31})], \\ \Theta^{em}_2 &= \frac{3\cos^2\Omega - 1}{90\,k^2T^2}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_{11} - b_{22}) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_{22} - b_{33}) + \\ &\quad + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_{33} - b_{11}) + 6(\mu_1\mu_2 b_{12} + \mu_2\mu_3 b_{23} + \mu_3\mu_1 b_{31})]. \end{aligned}\right\} \quad (15a)$$

Les coefficients relatifs à la déformation magnétique de la molécule s'expriment par les formules:

$$\left.\begin{aligned} D^{em}_1 &= \frac{2}{15\,kT}\{\mu_1[q_{11} + 2(q_{12} + q_{13})] + \mu_2[q_{22} + 2(q_{23} + q_{21})] + \\ &\quad + \mu_3[q_{33} + 2(q_{31} + q_{32})] + [\mu_1(2q_{11} - q_{12} - q_{13}) + \\ &\quad + \mu_2(2q_{22} - q_{23} - q_{21}) + \mu_3(2q_{33} - q_{31} - q_{32})]\cos^2\Omega\}, \\ D^{em}_2 &= \frac{1}{105\,kT}\{3(q_{11}^2 + q_{22}^2 + q_{33}^2) + 9(q_{12}^2 + q_{13}^2 + q_{21}^2 + q_{23}^2 + q_{31}^2 + \\ &\quad + q_{32}^2) + 4[q_{11}(q_{12} + q_{13}) + q_{22}(q_{23} + q_{21}) + q_{33}(q_{31} + \\ &\quad + q_{32})] + 6(q_{12}q_{13} + q_{23}q_{21} + q_{31}q_{32}) + [12(q_{11}^2 + q_{22}^2 + \\ &\quad + q_{33}^2) - 6(q_{12}^2 + q_{13}^2 + q_{21}^2 + q_{23}^2 + q_{31}^2 + q_{32}^2) + \\ &\quad + 2[q_{11}(q_{12} + q_{13}) + q_{22}(q_{23} + q_{21}) + q_{33}(q_{31} + q_{32})] + \\ &\quad - 4(q_{12}q_{13} + q_{23}q_{21} + q_{31}q_{32})]\cos^2\Omega\}. \end{aligned}\right\} \quad (15b)$$

Nous avons montré dans la Contribution I que l'effet de la saturation $\gamma^{em}_{sat.}$ est négligeable vis-à-vis de l'effet obtenu dans l'expérience. C'est pourquoi nous attribuons l'effet expérimental presque entièrement à l'effet de la déformation magnétique des molécules. Pour le changement magnétique $\Delta \varepsilon_m$ de la constante diélectrique nous aurons donc (voir la Contribution I):

$$\Delta \varepsilon_m = 4 \pi N \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left(D_1^{em} H^2 + D_2^{em} H^4\right), \tag{16}$$

N étant le nombre de molécules par unité de volume.

§ 3. *Comparaison avec l'expérience.* — Nous connaissons la dépendance de $\Delta \varepsilon_m$ de l'intensité du champ magnétique seulement pour le toluène (voir [2])). Les résultats sont représentés dans la fig. 1 (la mesure

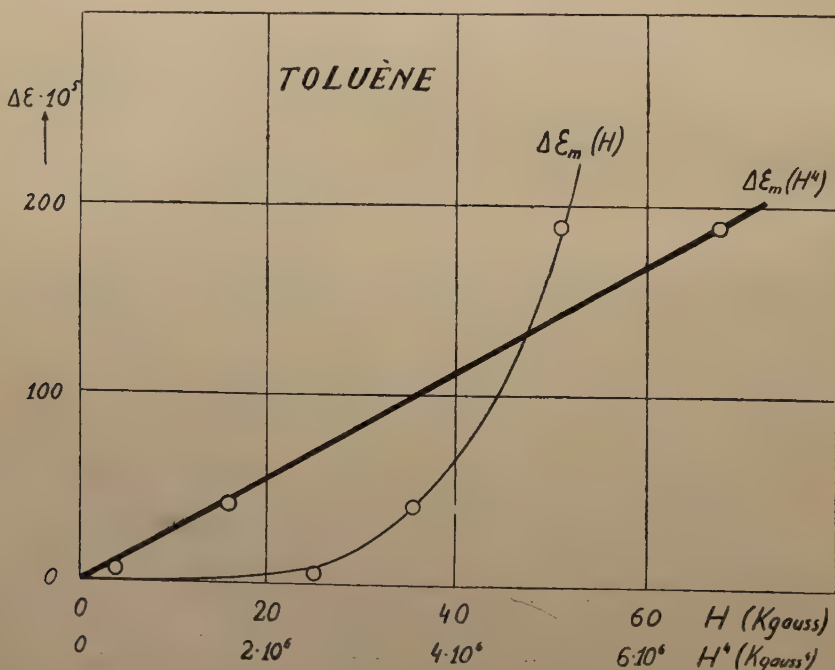
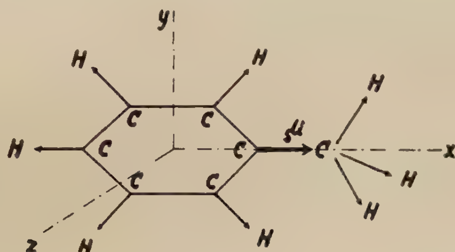


Fig. 1.

pour $H = 24800$ gauss est chargée d'un erreur considérable). On voit que le changement magnétique de la constante diélectrique augmente comme H^4, ce qui est en bon acord avec la formule (16) pour $D_1^{em} = 0$.

Afin d'interpréter ce résultat choisissons les axes x, y, z dans la molécule de toluène de la manière suivante [6]):



Nous aurons donc $\mu_1 = \mu$, $\mu_2 = \mu_3 = 0$. Le résultat expérimental $D_1^{em} = 0$ (pour $\Omega = 0$) conduit à la relation; $3q_{11} + q_{12} + q_{13} = 0$. En augmentant le nombre des mesures et en faisant varier H et Ω, on pourrait déterminer quelques relations entre les coefficients q_{ij}, ce qui donnerait une image de la déformabilité magnétique de la molécule. Il est de même possible de choisir une voie différente, plus avantageuse, en faisant une hypothèse à l'avance, et en la vérifiant par l'expérience. Supposons, par exemple, que l'anneau benzénique soit sujet aux déformations magnétiques, parmi lesquelles celle de la torsion autour de l'axe x ou y serait la plus remarquable, les autres étant négligeables. Nous aurons dans ce cas:

$$\mu_x^{em} = 0, \quad \mu_y^{em} = 0, \quad \mu_z^{em} = q_{31} H_x^2 + q_{32} H_y^2 + q_{33} H_z^2. \tag{17}$$

Si nous posons par tâtonnement: $q_{31} = q_{32} = 0$, $q_{33} = q$, nous aurons:

$$\gamma_{déf.}^{em} = \frac{q^2 H^4}{35\,kT}(1 + 4\cos^2\Omega), \tag{18}$$

tandis que dans le cas (plus vraisemblable)) de $q_{31} = q$, $q_{32} = q_{33} = 0$ ou $q_{31} = 0$, $q_{32} = q$, $q_{33} = 0$ le changement de la polarisabilité sera:

$$\gamma_{déf.}^{em} = \frac{q^2 H^4}{35\,kT}(3 - 2\cos^2\Omega). \tag{19}$$

C'est l'expérience qui doit soit trancher entre ces deux hypothèses soit en indiquer de nouvelles. Nous voyons que l'étude expérimentale de cet effet peut fournir des indications nouvelles concernant la structure de la molé-

---

[6]) Les flèches désignent ici les moments des liaisons $H - C$ et $H_3C - C$.

cule, en particulier les oscillations possibles dans la molécule [7]) (elles se manifestent dans l'infrarouge et dans les spectres de Raman).

Nous pouvons calculer pour le toluène la valeur de D_2^{em} d'après la formule (16). Nous avons:

$$D_2^{em} = 1{,}9 \,.\, 10^{-45}.$$

On peut de même évaluer l'ordre de grandeur de q en utilisant la formule (19). On a:

$$q \cong 2 \,.\, 10^{-29};$$

ainsi pour un champ de 50000 gauss env. on obtient

$$\mu^{em} \cong 6 \,.\, 10^{-20}.$$ [8])

2. Cas du champ électrique

§ 4. *La conséquence de l'hypothèse admise.* — Conformément à notre hypothèse nous pouvons attendre un effet de déformation subi par les molécules placées dans un champ électrique [9]). Cet effet serait provoqué par les forces agissant entre les dipoles induits dans les atomes ou dans les groupes constitutifs de la molécule. D'une façon analogue à celle dans le cas du champ magnétique nous écrivons pour les composantes du moment μ^e [10]) les expressions suivantes:

$$\left.\begin{aligned} \mu_x^e &= p_{11} E_x^{02} + p_{12} E_y^{02} + p_{13} E_z^{02}, \\ \mu_y^e &= p_{21} E_x^{02} + p_{22} E_y^{02} + p_{23} E_z^{02}, \\ \mu_z^e &= p_{31} E_x^{02} + p_{32} E_y^{02} + p_{33} E_z^{02}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

---

[7]) Cf. H. A. Stuart: „Molekülstruktur", Berlin, 1934, p. 249.

[8]) Nous avons évalue dans la Contribution II la valeur moyenne géometrique du carré de la composante de $\overrightarrow{\mu^{em}}$ sur $\vec{E}$; elle est de $5 \,.\, 10^{-40}$.

[9]) Les diffractions des rayons X dans des vapeurs étudiées par Debye et ses collaborateurs (cf. Phys. ZS., 1929 et 1930) semblent indiquer la possibilité de la déformation des molécules. D'autre part on suppose une telle déformation pour expliquer les différences entre les moments mesurés et calculés (voir: H. Sack. Erg. d. ex. Naturwiss, 8, 307, 1929).

[10]) Pour simplifier l'écriture nous employons μ^e, Θ^e, etc. au lieu μ^{ee}, Θ^{ec} etc.

Nous appellerons les p_{ij} coefficients de la déformation électrique d'une molécule et le moment $\vec{\mu}^e$ — moment de la déformation électrique.

§ 5. *Calcul de la polarisabilité électrique.* — Conformément aux conditions des expériences sur la saturation électrique posons $\Omega = 0$. On obtient pour les composantes du moment électrique total $\vec{m}$ d'une molécule:

$$\left.\begin{aligned} m_x &= \mu_1 + (a_{11}\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 + a_{13}\alpha_3) E^0 + (p_{11}\alpha_1^2 + p_{12}\alpha_2^2 + p_{13}\alpha_3^2) E^{02}, \\ m_y &= \mu_2 + (a_{21}\alpha_1 + a_{22}\alpha_2 + a_{23}\alpha_3) E^0 + (p_{21}\alpha_1^2 + p_{22}\alpha_2^2 + p_{23}\alpha_3^2) E^{02}, \\ m_z &= \mu_3 + (a_{31}\alpha_1 + a_{32}\alpha_2 + a_{33}\alpha_3) E^0 + (p_{31}\alpha_1^2 + p_{32}\alpha_2^2 + p_{33}\alpha_3^2) E^{02}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

On trouve pour la composante m sur $\vec{E}$:

$$m = M + AE^0 + PE^{02} \tag{22}$$

et pour l'énergie W:

$$W = -ME^0 - \frac{1}{2} AE^{02} - \frac{1}{3} PE^{03}, \tag{23}$$

où:

$$\begin{aligned} P = p_{11}\alpha_1^3 &+ p_{12}\alpha_2^2\alpha_1 + p_{13}\alpha_3^2\alpha_1 + \\ + p_{21}\alpha_1^2\alpha_2 &+ p_{22}\alpha_2^3 + p_{23}\alpha_3^2\alpha_2 + \\ + p_{31}\alpha_1^2\alpha_3 &+ p_{32}\alpha_2^2\alpha_3 + p_{33}\alpha_3^3. \end{aligned} \tag{24}$$

Le calcul de $\overline{\overline{m}}$ est analogue à celui du cas précédent. Mais il faut maintenent ajouter le quatrième terme du développement en série, afin de tenir compte de l'effet de saturation des dipôles permanents. Nous négligeons, comme auparavant, la saturation des moments $\vec{\mu}^e$ de la déformation, c'est pourquoi nos formules ne rendent compte que de leur naissance. Tous calculs faits, on obtient pour la polarisabilité résultante $\overline{\overline{\alpha}} = \frac{\partial \overline{\overline{m}}}{\partial E^0}$:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\overline{\alpha}} &= \gamma + \gamma^e_{sat.} + \gamma^e_{déf.}, \\ \text{où:} \quad \gamma &= \frac{1}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}) + \frac{\mu^2}{3kT}, \\ \gamma^e_{sat.} &= 3(\Theta^e_1 + \Theta^e_2 - \Theta^e_3) E^{02}, \\ \gamma^e_{déf.} &= D^e_1 E^{02} + D^e_2 E^{04}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Θ_1^e, Θ_2^e et Θ_3^e sont les coefficients bien connus de la théorie de Langevin-Born-Debye:

$$\left.\begin{aligned}
\Theta_1^e &= \frac{1}{45\,kT}[(a_{11}-a_{22})^2+(a_{22}-a_{33})^2+(a_{33}-a_{11})^2+ \\
&\qquad +6\,(a_{12}^2+a_{23}^2+a_{31}^2)\,, \\
\Theta_2^e &= \frac{1}{45\,k^2T^2}\,[(\mu_1^2-\mu_2^2)\,(a_{11}-a_{22})+(\mu_2^2-\mu_3^2)\,(a_{22}-a_{33})+ \\
&\qquad +(\mu_3^2-\mu_1^2)\,(a_{33}-a_{11})+6\,(\mu_1\,\mu_2\,a_{12}+ \\
&\qquad +\mu_2\,\mu_3\,a_{23}+\mu_3\,\mu_1\,a_{31})]\,, \\
\Theta_3^e &= \frac{\mu^4}{45\,k^3\,T^3}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (25a)$$

Les coefficients D_1^e, et D_2^e responsables de la déformation électrique des molécules sont:

$$\left.\begin{aligned}
D_1^e &= \frac{4}{15\,k\,T}[3\,(\mu_1 p_{11}+\mu_2 p_{22}+\mu_3 p_{33})+\mu_1\,(p_{12}+p_{13})+ \\
&\qquad +\mu_2\,(p_{21}+p_{23})+\mu_3\,(p_{31}+p_{32})]\,, \\
D_2^e &= \frac{1}{63\,k\,T}\{15\,(p_{11}^2+p_{22}^2+p_{33}^2)+3\,(p_{12}^2+p_{13}^2+p_{21}^2+ \\
&\qquad +p_{23}^2+p_{31}^2+p_{32}^2)+6\,[p_{11}\,(p_{12}+p_{13})+ \\
&\qquad +p_{22}\,(p_{23}+p_{21})+p_{33}\,(p_{31}+p_{32})]+ \\
&\qquad +2\,(p_{12}p_{13}+p_{23}\,p_{21}+p_{31}\,p_{32})\}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (25b)$$

En supposant la validité de la relation de Lorentz-Lorenz on obtient, pour le changement $\Delta\,\varepsilon_e$ de la constante diélectrique:

$$\Delta\,\varepsilon_e = 4\,\pi\,N\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2(\gamma_{sat.}^e+\gamma_{déf.}^e)\,.$$

On trouve finalement, puisque $E^0 = \frac{\varepsilon+2}{3}\,E$:

$$\boxed{\begin{aligned}
\Delta\,\varepsilon_e &= 4\,\pi\,N\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^4[3\,(\Theta_1^e+\Theta_2^e-\Theta_3^e)+D_1^e]\,E^2+ \\
&\qquad +4\,\pi\,N\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^6 D_2^e\,E^4.
\end{aligned}} \quad (26)$$

Nous retrouvons dans cette formule le terme caractéristique contenant E^4. En faisant abstraction de D_1^e et D_2^e, on obtient la formule de Debye.

§ 6. *Comparaison avec l'expérience.* — Kautzsch[11]) dans son travail sur la saturation électrique de la constante diélectrique des liquides a obtenu des résultats tout à fait remarquables. Il a trouvé des écarts à la théorie de Debye qui peuvent être mis sous la forme d'une relation empirique:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon' (1 - kE^2),$$

où $\Delta\varepsilon$ et $\Delta\varepsilon'$ désignent respectivement la variation de la constante diélectrique donnée par l'expérience et celle calculée d'après la formule de Debye; on a: $k = 0{,}84 \,.\, 10^{-5}$ pour l'éther éthylique et $k = 0{,}94 \,.\, 10^{-5}$ pour le chloroforme (E — exprimé en u. e. s.). En introduisant dans la relation de Kautzsch au lieu de $\Delta\varepsilon'$ la valeur fournie par la théorie de Debye, on trouve en concordance frappante avec notre théorie:

$$\Delta\varepsilon = 4\pi N \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^4 . \, 3 \left(\Theta_1^e + \Theta_2^e - \Theta_3^e\right) E^2 + 4\pi N \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^6 D_2^e E^4,$$

avec $D_1^e = 0$*) et $D_2^e = -\dfrac{27(\Theta_1^e + \Theta_2^e - \Theta_3^e)}{(\varepsilon+2)^2} k$. On obtient pour l'éther éthylique $(\Theta_1^e + \Theta_2^e - \Theta_3^e = -7{,}3 \,.\, 10^{-34})$:

$$D_2^e = 3{,}6 \,.\, 10^{-39}$$

et pour le chloroforme $(\Theta_1^e + \Theta_2^e - \Theta_3^e = -3{,}6 \,.\, 10^{-34})$:

$$D_2^e = 1{,}8 \,.\, 10^{-39}. \;^{12)}$$

---

[11]) F. Kautzsch. Phys. ZS., *29*, 105, 1929.

*) *Ajouté à la correction des épreuves.* — Si nous envisageons que les moments dipolaires trouvés par Kautzsch d'après ses mesures sont un peu plus petits que les moments obtenus par les méthodes usuelles, nous obtiendrons $D_1^e > 0$. Pour l'éther éthylique notamment Kautzsch a trouvé $\mu = 12{,}0 \,.\, 10^{-19}$, tandis que d'après Lange (ZS. f. Phys. *33*, 169, 1925), Roliński (Phys. ZS. *29*, 658, 1928) et Williams (Phys. ZS. *29*, 174, 1928) cette valeur est de $12{,}2 \,.\, 10^{-19}$. Cette différence conduit à $D_1^e \cong 1{,}5 \,.\, 10^{-34}$. — Pour le chloroforme Kautzsch a trouvé $\mu = 10{,}1 \,.\, 10^{-19}$, tandis que Smyth et Morgan (Journ. amer. chem. Soc. *50*, 1547, 1928) et Sircar (Ind. Journ. of Phys. *3*, 197, 1928) ont trouvé $\mu = 10{,}5 \,.\, 10^{-19}$. D'içi on obtient $D_1^e = 1{,}8 \,.\, 10^{-34}$. Evidemment ces valeurs ne donnent qu'une évaluation très grossière de l'ordre de grandeur de D_1^e.

[12]) On peut, d'une manière semblable à celle employée dans le cas précédent, évaluer avec une grossière approximation l'ordre de grandeur de p et μ^e. On a: $p \cong 10^{-26} - 10^{-25}$, $\mu^e \cong 10^{-21}$ (pour un champ de 30000 $\frac{\text{volts}}{\text{cm}}$ env.).

Malsch[13]) en étudiant l'influence du champ électrique sur la constante diélectrique de l'eau, du nitrobenzène etc. a trouvé des écarts très grands de la formule de Debye: la diminution de la constante diélectrique n'est qu'une petite fraction de l'effet de saturation. Cette diminution, comme la trouve Malsch, est proportionnelle à E^2, ce qui montre qu'à la précision des mesures le terme $D_2^e E^4$ est négligeable. Mentionnons ici que ces écarts à la théorie de Debye peuvent aussi être expliqués par la nouvelle théorie de Debye[14]) qui tient compte de l'effet de la gêne de la rotation des molécules. Toutefois cette théorie ne rend pas compte de la variations proportionnelle à E^4, observée par Kautzsch pour l'éther et le chloroforme. La précision des mesures de Malsch est trop petite, pour que l'on puisse décider, si le terme $D_2^e E^4$ apparaît dans ses experiences. Toutefois ses courbes semblent indiquer (cf. les fig. 6 et 7, l. c.) que l'existence de ce terme est en effet possible.

Il est très remarquable que dans le nitrobenzène on n'observe pas (d'après Malsch, l. c.) l'effet de la déformation électrique, tandis que l'effet de la déformation magnétique semble être considérable (A. Piekara et M. Schérer, cité dans la Contribution I). L'étude expérimentale de ces faits ou bien, en général, du rapport entre q_{ij} et p_{ij}, pourrait peut-être éclaircir le rôle des moments magnétiques dans la structure des molécules.

Si l'on compare les formules (16) et (26) on voit, que l'effet de la déformation magnétique est étude expérimentale plus commode que celui de la déformation électrique. Cela provient de deux causes: 1° — dans le premier cas $\gamma^{em}_{sat.}$ est négligeable devant $\gamma^{em}_{déf.}$, ce qui n'a pas lieu dans le cas de la saturation électrique (apparition de Θ_3^e); 2° — la valeur de $\Delta \varepsilon_m$ que l'on peut obtenir dans un champ magnétique de 50000 gauss est de $2 \cdot 10^{-3}$ env. (toluène etc.), c.-à-d. qu'elle est mesurable, dans d'assez bonnes conditions, à 0,1 pour 100 près; tandis que le même effet dû à la déformation seulement, obtenu dans un champ électrique de 177 u. e. s. (comme dans l'expérience de Kautzsch) n'est que de $3 \cdot 10^{-5}$ (éther, chloroforme).

L'effet de la déformation magnétique ne joue aucun rôle dans le phénomène de Cotton-Mouton (de même que les dipoles électriques permanents). D'autre part on peut montrer par un calcul bien simple que l'effet de la déformation électrique est négligeable dans le phénomène de Kerr, pour les champs couramment employés (50000 $\frac{\text{volts}}{\text{cm}}$). Cependant

---

[13]) J. Malsch. Phys. ZS., *29*, 770, 1928.
[14]) P. Debye, Phys. ZS., *36*, 193, 1935.

il serait possible de mettre en évidence l'effet de la déformation magnétique par la superposition des deux biréfringences: magnétique et électrique. Mais les conditions expérimentales nécessaires seraient assez difficiles à réaliser (cf. la Contribution II).

Remarquons enfin que pour le cas de l'influence du champ électrique ou magnétique sur la polarisabilité magnétique des corps paramagnétiques et non polaires on obtient les formules tout-à-fait analogues aux formules (15) et (25).

Sommaire.

L'effet du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides est beaucoup trop grand pour qu'on puisse l'attribuer à l'effet de la saturation magnétique qui peut être calculé d'après la théorie de Langevin-Born-Debye. Nous avons fait l'hypothèse d'après laquelle la molécule mise dans un champ magnétique ou électrique subit une déformation et par conséquent acquiert un moment électrique supplémentaire défini par les formules (1) ou (20). Le développement mathématique de cette hypothèse conduit aux formules (15) et (16) pour le cas du champ magnétique et aux formules (25) et (26) pour le cas du champ électrique. Cette théeorie explique d'une manière satisfaisante l'accroissement de la constante diélectrique sous l'action d'un champ magnétique (A. Piekara et M. Schérer) et rend compte de sa proportionalité à H^4. De même les écarts à la théorie de Debye, trouvés par Kautzsch dans le phénomène de la saturation électrique, deviennent explicables. La possibilité d'application de cette théorie à l'étude de la structure des molécules est indiquée.

Laboratoire de Physique du Lycée Sułkowski à Rydzyna.

Manuscrit reçu le 30 mars 1935.

Note ajoutée sur épreuves.

Grace à une suggestion de M. le Professeur S. Pieńkowski (à qui j'exprime mes remerciements) je puis indiquer l'ordre de grandeur du moment de la déformation évalué d'après les forces agissantes entre les dipoles induits dans les atomes. Ces forces agissent contre les forces quasi-élastiques, que l'on peut apprécier d'après les fréquences des oscilla-

tions dans l'infrarouge. La constante b de la déformation quasi-élastique est égale à $\frac{1}{10} k$ environ, où k, la constante quasi-élastique de l'allongement d'une liaison, s'obtient par formule $\nu \cong \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$. On trouve pour b l'ordre de grandeur de 10^4 ($\nu \cong 10^{14}$ sec^{-1}, $m \cong 10^{-24} g$). Nous voulons évaluer le moment de la déformation dû au champ extérieur d'une unité d'intensité. Soit p ce moment dans le cas du champ électrique et q dans le cas du champ magnétique. Considérons les deux cas:

1. Dans le premier cas les moments μ induits dans les atomes sont de l'ordre de grandeur de la polarisabilité, c.-à-d. de 10 ^{23}. La force qui agit entre deux dipoles (rangès suivant une droite) est égale à $\frac{6\mu^2}{r^4}$, ce qui donne pour l'ordre de grandeur 10^{-13} ($r \cong 1$ Å). Remarquons que dans une molécule il y a, en général, plusieurs dipoles induits qui agissent sur l'atome considéré en augmentant le moment de la déformation de cette molécule (p. ex. dans C_6H_6 y en a 10). On obtient donc pour la force agissant sur un atome $F \cong 10^{-12}$ dynes. Son déplacement sera $\frac{F}{b}$, c.-à-d. de l'ordre de grandeur de 10^{-16} cm. Ce déplacement est bien petit (il est calculé pour un champ d'une unité d'intensité), mais il suffit complètement pour provoquer un moment de la déformation d'une grandeur trouvée dans l'expérience. Notamment le moment de la déformation sera $p \cong 10^{-16}\, e = 10^{-26}$, ce qui s'accorde bien avec l'expérience (cf. la notice [12]) sous texte). Nous avons dans cette concordance un fort appui à l'hypothèse de l'existence du moment de la déformation moléculaire.

2. Dans le cas du champ magnétique ce sont les dipoles magnétiques induits dans les atomes, qui provoquent la déformation d'une molécule. Dans ce cas l'évaluation du moment électrique de la déformation n'est pas certaine. Si nous posons que ces dipoles magnétiques sont de l'ordre de grandeur de la polarisabilité diamagnétique d'une molécule (10^{-28}), nous obtiendrons un moment de la déformation trop faible, c.-à-d. $q = 10^{-36}$, tandis que l'expérience donne $q = 10^{-29}$. Il faut en conclure, que ce ne sont pas seulement les moments diamagnétiques qui provoquent la déformation de la molécule. Il est possible que dans ce phénomène jouent un certain rôle les moments paramagnétiques des atomes, quoique la molécule elle-même peut être diamagnétique (p. ex. cas de l'hydrogène). Ce moment est beaucoup plus grand: il est de l'ordre de grandeur de 10^{-20}.

Mieczysław Wolfke.

Les électrons secondaires du neutrino.

Wtórne elektrony neutrino.

Streszczenie.

Ciekawem i dotąd niewyjaśnionem zjawiskiem w fizyce jądra jest widmo ciągłe energji cząsteczek β przy naturalnym i sztucznym rozpadzie promieniotwórczym, jak również pozytronów przy sztucznej promieniotwórczości. Jedną z możliwości wytłomaczenia tego zjawiska bez naruszenia prawa zachowania energji jest hipoteza Pauliego, według której przy tego rodzaju rozpadzie z jądra zostaje wyrzucona dodatkowo lekka, neutralna cząstka, tak zwane „neutrino".

Neutrino nie posiada ładunku elektrycznego, wskutek czego nie może mieć i momentu magnetycznego nawet w obecności spinu mechanicznego. Tego rodzaju cząstka, nie otoczona żadnem własnem polem sił, może działać na elektron jedynie przez bezpośrednie uderzenie, przyczem w takim wypadku elektron powinien otrzymać od neutrino pęd i być odrzuconym jako szybki elektron wtórny. Według teorji Fermiego masa spoczynkowa neutrino jest równą zeru, a szybkość jego jest stałą, równą szybkości światła. Pęd neutrino wyraża się w zależności od jego energji w ten sam sposób, jak u fotonu, co pozwala nam dla procesu uderzenia elektronu przez neutrino użyć równań analogicznych do tych, jakie stosują się przy zderzeniu fotonów z elektronami w teorji zjawiska Comptona. Na podstawie tych równań można obliczyć energję wtórnych elektronów odrzuconych przez neutrino.

Wyniki odnośnych rachunków podane są na rysunku, gdzie krzywa I oznacza rozkład energji cząstek β *RaE* według pomiarów Sargenta, krzywa II — rozkład energji neutrino, zaś krzywa III — rozkład energji elektronów wtórnych obliczonych dla zderzenia centralnego.

Widzimy, że większość elektronów wtórnych posiada energję zbliżoną do wartości 0,78 . 10^6 eV, przyczem granica górna energji wtórnych elektronów wynosi 0,99 . 10^6 eV.

Wtórne elektrony neutrino mogłyby być obserwowane przy pomocy komory Wilsona, jak to podałem w referacie opublikowanym w Bull. Int. Polsk. Akad. Um. w lutym b. r. Czułość tej metody jest tak dużą, że nawet przy czynnym przekroju neutrino rzędu wielkości 10^{-33} cm² byłoby możliwem zaobserwowanie tych wtórnych elektronów, a tem samem doświadczalne stwierdzenie egzystencji neutrino. Nietylko przy użyciu komory Wilsona musiałyby te wtórne elektrony dać się zauważyć, ale i w pomiarach metodą jonizacyjną musiałyby one wystąpić, jako główny czynnik jonizujący gaz w wiązce promieni neutrino, na co zwróciłem uwagę w drugim referacie opublikowanym w Bull. Int. Polsk. Akad. Um. w marcu r. b. [1]).

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dnia 30 marca 1935.

L'un des problèmes les plus importants de la physique du noyau consiste à expliquer la cause de la répartition continue de l'énergie des particules β dans le phénomène de la désintégration radioactive, tant naturelle qu'artificielle, ainsi que de celle des positrons dans la radioactivité artificielle [2]).

La difficulté du problème en question consiste en ceci, que l'expérience nous oblige, ou bien d'admettre avec M. Bohr [3]) que dans les phénomènes nucléaires la loi de la conservation de l'énergie ne s'applique pas rigoureusement, ou bien d'admettre l'existence d'une nouvelle action, jusqu'à présent inconnue, qui compenserait les différences d'énergie des particules β ou des positrons produits pendant la désintégration. D'après M. Pauli [4]) il faudrait admettre que pendant une désintégration β, outre cette particule, encore une áutre particule qui n'a pas été observée jusqu'à présent, appelée „neutrino", est expulsée du noyau.

---

1) Wszystkie cytaty zob. w tekście francuskim.

2) Conf. les rapp. de M. G. Beck et de M. C. D. Ellis à la Int. Conf. on Physics, London, Octobre 1934.

I. Curie and F. Joliot, Nature, *133*, 201, 1934.

3) N. Bohr, Conf. di Fis. nucl., Roma 1931; Journ. Chem. Soc., 1932, p. 349.

4) W. Pauli, Rap. d. VII-e Congr. Solvay, Bruxelles 1933.

M. Beck[5]) a pris comme point de départ de sa théorie la première hypothèse, selon laquelle la loi de la conservation de l'énergie n'est qu'une loi statistique, qui ne s'applique pas rigoureusement à chaque phénomène nucléaire. Une théorie de la désintégration β, basée sur l'hypothèse du neutrino a été récemment développée par M. Fermi[6]).

D'après MM. Bethe et Peierls[7]) une vérification expérimentale de l'une ou de l'autre théorie serait possible au moyen d'une détermination précise des défauts de masse ou des rejets pendant la désintegration artificielle β. Des expériences de ce genre sont cependant très difficiles, si non tout à fait impossibles à l'état actuel de la technique expérimentale. Au contraire, on peut rechercher l'action d'un neutrino en appliquant des méthodes de plus en plus perfectionnées et de plus en plus sensibles. Jusqu'à présent des expériences de ce genre n'ont néanmoins donné aucun résultat positif.

Dans le travail présent nous allons nous occuper du phénomène d'électrons secondaires du neutrino, auxquels on doit s'attendre, de même que dans le phénomène de Compton, lorsqu'il y a choc d'un neutrino avec des électrons, et dont l'existence n'a jusqu'à présent pas été prise en considération.

D'après la théorie de M. Fermi la masse du neutrino en repos est égale à zero[8]) et sa vitesse est constante, égale à celle de la lumière dans le vide. Par conséquent, la masse du neutrino et sa quantité de mouvement ne dépendront que de son énergie, de la même manière que pour un photon:

$$m_n = \frac{W_n}{c^2}; \qquad p_n = \frac{W_n}{c}.$$

Le neutrino n'a aucune charge électrique et, par conséquent, ne peut pas avoir de moment magnétique, même s'il a un spin mécanique. Une particule de ce genre, ne produisant aucun champ de force autour d'elle, ne peut agir sur un électron que par un choc central avec celui-ci. C'est donc le même cas que celui du phénomène de Compton, c.-à-d. l'électron récevra du neutrino une quantité de mouvement et sera projeté comme électron secondaire rapide. L'énergie d'un tel électron secondaire

5) G. Beck, ZS. f. Phys., *83*, 496; *84*, 811, 1933.
G. Beck u. K. Sitte, ZS. f. Phys., *86*, 105, 1933.

6) E. Fermi, ZS. f. Phys., *88*, 161, 1934.

7) H. Bethe and R. Peierls, Nature, *133*, 689, 1934.

8) E. Fermi, l. c.
F. Perrin, C. R., *197*, 1625, 1933.

peut être calculée de la même manière que celle des électrons de Compton.

La quantité de mouvement et l'énergie initiales de l'électron sont égales à zéro; après le choc avec le neutrino l'électron aura une quantité de mouvement p'_e et une énergie W'_e:

$$p'_e = \frac{mc\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}; \qquad W'_e = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right); \tag{1}$$

où m désigne la masse de l'électron et β le rapport de la vitesse de l'électron à celle de la lumière. Nous éliminons β de ces équations et nous trouvons:

$$p'_e = \frac{1}{c}\sqrt{W'_e(W'_e + 2mc^2)}. \tag{2}$$

La valeur de la quantité de mouvement du neutrino avant et après le choc sera:

$$p_n = \frac{W_n}{c}; \qquad p'_n = \frac{W'_n}{c}, \tag{3}$$

où W_n et W'_n désignent l'énergie du neutrino avant et après le choc.

En exprimant que les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont valables pour le choc, c'est-à-dire en admettant que le choc est élastique, nous trouvons les équations suivantes:

$$W'_n + W'_e = W_n;$$

$$\frac{W'_n}{c}\cdot \sin\vartheta + \frac{1}{c}\sqrt{W'_e(W'_e + 2mc^2)}\cdot \sin\varphi = 0; \tag{4}$$

$$\frac{W'_n}{c}\cdot \cos\vartheta + \frac{1}{c}\sqrt{W'_e(W'_e + 2mc^2)}\cdot \cos\varphi = \frac{W_n}{c};$$

dans lesquelles ϑ et φ sont les angles formés par les directions du mouvement du neutrino et de l'électron après le choc avec celle du neutrino avant le choc. Nous ne donnons pas ici la solution de ces équations, qui ne présente d'ailleurs aucune difficulté et qui donne des résultats analogues à ceux de la théorie du phénomène de Compton. Nous nous bornons seulement à calculer la répartition de l'énergie des électrons secondaires dans le cas d'un choc central, lorsque φ est égal à zéro et $\vartheta = \pi$. Alors l'énergie de l'électron secondaire sera:

$$W'_e = \frac{2\,W_n^2}{2\,W_n + mc^2}. \tag{5}$$

Nous allons appliquer cette formule (5) pour calculer la répartition de l'énergie des électrons secondaires projetés par des neutrinos de *RaE*, d'après les mesures exactes du spectre énergétique des particules β, effectuées par M. Sargent[9]). Les résultats des calculs sont représentés

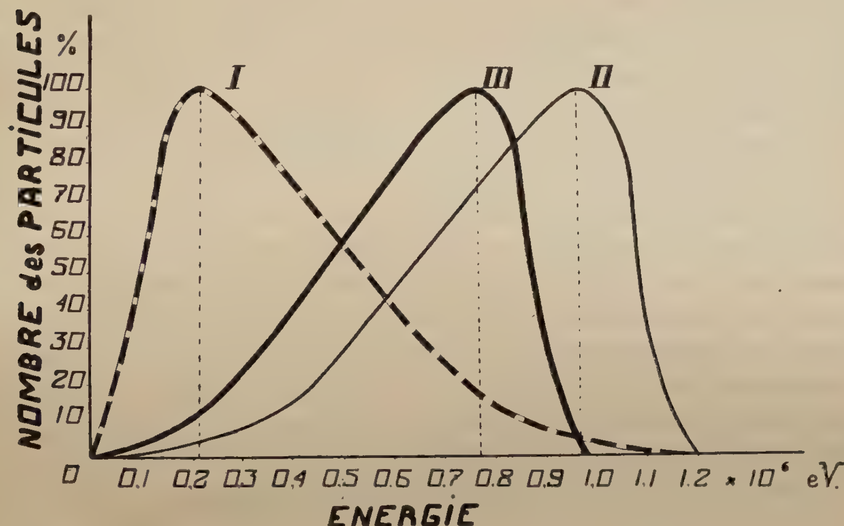


Fig. 1.

dans la figure par trois courbes. La courbe I représente la répartition de l'énergie des particules β du *RaE*. La courbe II donne la répartition de l'énergie des neutrinos. Cette courbe a été calculée en admettant que l'énergie de chaque neutrino doit compenser le défaut d'énergie de la particule β correspondante; la courbe I montre que la limite supérieure de l'énergie des particules β se trouve près de $1{,}2 \cdot 10^6$ eV, nous devons donc admettre que:

$$W_n = 1{,}2 \cdot 10^6 - W_\beta,$$

où W_β désigne l'énergie de la particule β. La courbe III a été calculée d'après l'équation (5). Cette courbe ne donne évidemment qu'une approximation, car on n'a considéré que des chocs centraux et n'a pas tenu compte de ce que la probabilité du choc d'un neutrino avec un électron

[9]) B. W. Sargent, Proc. Camb. Phil. Soc., *28*, 550, 1932.

pourrait dépendre de l'énergie du neutrino, ce qui n'est pas impossible.

Nous voyons d'après ces courbes, que le plus grand nombre de particules β a une énergie d'environ $0{,}22 \cdot 10^6$ eV, alors que le plus grand nombre de neutrinos a une énergie beaucoup plus grande, c.-à-d. environ $0{,}98 \cdot 10^6$ eV. Le spectre énergétique des électrons secondaires est déplacé, par rapport à celui des particules β, dans le sens des valeurs d'énergie plus grandes. Le plus grand nombre d'électrons secondaires a une énergie d'environ $0{,}78 \cdot 10^6$ eV; tout de même la limite supérieure de l'énergie des électrons secondaires se trouve au-dessous de celle des particules β, car elle n'est que de $0{,}99 \cdot 10^6$ eV. La vitesse du plus grand nombre d'électrons secondaires est environ 0,92 de la vitesse de la lumière, la limite supérieure est 0,94 de celle-ci; à ces vitesses correspondent des parcours dans l'air normal d'environ 230 et 310 cm.

Les électrons secondaires des neutrinos pourraient être observés au moyen de la chambre de condensation de Wilson, comme je l'ai décrit dans une note [10]); la sensibilité de cette méthode est tellement grande que, même si la section efficace du neutrino n'était que de l'ordre de grandeur de 10^{-33} cm^2, cette méthode permettrait d'observer les électrons secondaires et de constater ainsi expérimentalement l'existence du neutrino. D'ailleurs ces électrons secondaires pourraient être observés, non seulement au moyen de la chambre de condensation de Wilson, mais ils devaient former aussi l'agent de ionisation principal dans le rayonnement des neutrinos lorsqu'on effectue des mesures au moyen de la méthode d'ionisation, c'est qu'on a pas pris jusqu'à présent en considération [11]).

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 30 mars 1935.

---

[10]) M. Wolfke, Bull. Int. de l'Acad. Pol., Février 1935.
[11]) Conf. M. Wolfke, Bull. Int. de l'Acad. Pol., Mars 1935.

S. Ziemecki.

Rock salt absorption of cosmic rays.

Pochłanianie promieni kosmicznych przez sól kamienną[1]).

Streszczenie.

Badaniom absorbcji promieni kosmicznych poświęcono ogromną ilość prac; na nich w znacznej mierze próbowano oprzeć poglądy na naturę tych promieni. Prace te są jednostronne, gdyż dotyczą prawie wyłącznie powietrza i wody; tylko nieliczne inne ciała były badane i to w grubościach nieprzewyższających kilkudziesięciu centymetrów. Mając na względzie niedostateczność dotychczasowych danych faktycznych, podjąłem wyznaczenie spółczynnika absorbcji promieni kosmicznych przez *NaCl*. Aczkolwiek Polska posiada wspaniałe złoża soli w Wieliczce i Bochni, nie nadają się one do tego rodzaju pomiarów, przedewszystkiem dlatego, że sól przykryta jest zwierzchu grubemi warstwami gliny, iłów, gipsu, piaskowca, pozatem jest dość niejednorodna. Co dotyczy jednolitości i czystości materjału, nader korzystne warunki napotkałem w kopalni soli w Wapnie[2]), w województwie Poznańskiem. Kopalnia ta jest znacznie głębsza od Wielickiej. Niezbyt wielki w wymiarach poprzecznych słup soli zaczyna się na głębokości 200 m, a sięga miejscami znacznie poniżej 1000 m. Sól jest czysta, drobnokrystaliczna, najczęściej zupełnie wolna od soli potasowych; kopalnia sucha. Tym sposobem wewnątrz kopalni znalazłem doskonałe warunki do wyznaczenia promienio-

1) Krótka wiadomość o tej pracy była umieszczona w listopadowym numerze „Nature" z r. 1934, s. 773. Przez pomyłkę drukarską podano tam w wykładniku ujemnej potęgi 4, zamiast 3.

2) Kopalnia ta została rozbudowana dopiero w bieżącem stuleciu. Bliższe wiadomości o niej podaje E. Windakiewicz w 3-cim tomie dzieła „Solnictwo", Kraków, r. 1927.

wania pozostałego aparatu Kolhörstera, którym posługiwałem sie w pomiarach absorbcji. Same pomiary pochłaniania musiały być wykonane nazewnątrz kopalni. Posługiwałem się czystym pyłem *NaCl,* który powstaje w młynie solnym i nie ma chwilowo wartości handlowej. Z pyłu tego powstały wielkie zwały, liczące przeszło 5 m wysokości. Kopiąc kanały w grubym wale solnym, można było badać pochłanianie na różnych poziomach. W innej serji eksperymentów sypany był z pyłu *NaCl* kopiec odpowiedniego kształtu; w tym przypadku czystość materjału mogła być kontrolowana. Obydwie serje pomiarów dały wyniki ze sobą zgodne. Otrzymałem na wartość masowego spółczynnika $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ gr^{-1} cm^2, liczbę kilkakrotnie mniejszą od znalezionej w analogicznych warunkach dla wody. Wynika stąd, że z pomiędzy ciał dotychczas zbadanych sól kamienna odznacza się wyjątkową przezroczystością dla promieni kosmicznych. Choć w eksperymentach tych (mając oparcie o pagórek z soli) użyto ok. 40 tonn materjału, ilość ta nie była wystarczająca do stworzenia warunków teoretycznie zupełnie zadowalających. To też spółczynnik znaleziony, jak zresztą (poza spółczynnikami powietrza i wody) wszystkie spółczynniki absorbcji dotychczas wyznaczone, ma raczej znaczenie orjentacyjne. Spodziewam się, że wkrótce będę mógł powrócić do tego zagadnienia.

Rozporządzałem nader skromnemi środkami materjalnemi. Eksperymenty zrealizowałem dzięki życzliwemu poparciu instytucyj i osób prywatnych. Zarządowi Głównemu Zakładów Przemysłowych Solvay'a w Polsce zawdzięczam doskonałe warunki pobytu i pracy w Wapnie. Eksperymenty na terenie kopalni stały się możliwe dzięki wskazówkom i ułatwieniom ze strony kierownictwa technicznego w osobach P. Dyrektora Janczurowicza i P. inż. J. Woyciechowskiego; zwłaszcza P. inż. Woyciechowski nie szczędził czasu, gdy wypadło przezwyciężać trudności techniczne przy wierceniu kanałów w soli i sypaniu kopca. Wreszcie P. inż. L. Uzarowiczowi, kierownikowi warsztatów Państw. W. Szk. Budowy Maszyn i Elektr. im. Wawelberga i Rotwanda, zawdzięczam konstrukcję pancerza żelaznego. Niech mi wolno będzie wyrazić na tem miejscu serdeczne podziękowanie wszystkim wyżej wymienionym osobom.

Zakład Fizyczny Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymany dn. 1 kwietnia 1935.

———— — — —

The absorption of cosmic rays by air and water has been very thoroughly investigated, but very little is yet known about the action of other bodies upon them. To complete experimental data in that province of research I undertook the investigation of the transparence of rock-salt to cosmic radiation.

I. Apparatus.

I used the Kolhörster electrometer of the new type [1]) made by Messrs. Günther und Tegetmeyer of Brunswick. In a closed ionisation chamber of 4 litres capacity there are two conducting quartz loops, which are observed through a microscope. The readings of the instruments are independent of the changes of pressure and temperature. An internal thermometer and manometer enable one to control the air tightness of the chamber. No leaks were observed during 1½ years although the apparatus was transported to South America and back and was afterwards used in a deep mine of rock salt. The intensity of radiation was computed in pairs of ions in 1 cm³ during 1 second by the formula

$$J = \frac{C.\Delta V}{60.300.v_0.e}.$$

The capacity C was 0,23 cm, v_0 — the air volume in the chamber reduced to normal temperature and pressure = 3973 cm³, e — elementary charge $= 4{,}77 \times 10^{-10}$ e. s. u.; thus $J = 6{,}736 . \Delta V$, where ΔV ist the fall of potential during 1 min. As I had only comparative measurements to perform, I accepted for C the value given by the instrument makers. The values obtained with this apparatus by Mr. K. Narkiewicz-Jodko [2]) on the sea level indicate, however, that there was no serious error in this determination of C. An iron shield 9 cm thick was available for the protection of the apparatus from γ rays. The used rock salt being very pure and free from potassium, no shield was used during the measurements of absorption.

II. Experimental researches.

Although the Polish rock salt mines at Wieliczka are well known for the beautiful specimens of crystallized $NaCl$ they contain, it was im-

[1]) W. Kölhorster, Physik. ZS., 27, 62, 1926.
[2]) K. Narkiewicz-Jodko and S. Ziemecki. Acta Phys. Pol., III, 297, 1934.

possible to carry out the work there, because the salt deposits lie beneath thick layers of clay, sand etc. More advantageous conditions of homogeneity were found at Wapno (in the province of Poznań), at the mine belonging to the Solvay Industrial Establishments in Poland. The rock-salt bed at Wapno forms a column-shaped deposit, commencing 200 m below the ground; by deep drillings salt was demonstrated to exist even below 1000 m. The rock salt bed at Wapno is very homogenous, crystalline and almost free from potassium salts. At a depth of 406 m exact measurements of the residual ionization were possible.

1. *Residual ionization.* For the determination of the residual current the apparatus and the iron shield were conveyed to the mine and placed in a disused gallery at a considerable distance from all mining operations. The place chosen was absolutely dry; above the apparatus I had a layer of rock-salt about 200 m thick and below several hundred metres of *NaCl*. From one side only the wall of rock-salt was relatively thin, nevertheless it was 70 m thick and thus more than sufficient to isolate the

Table I.

Values of the residual ionization, rock salt mine 406 m. deep.

Without iron shield.

	Observer A	Observer B
	2.84 I	2.83 I
	2.85	2.88
	2.86	2.86
	2.85	2.79
Mean	2.85	2.84

With iron shield 9 cm thick.

	Observer A	Observer B
	2.71 I	2.69 I
	2.75	2.54
	2.83	2.90
	2.81	2.87
	2.66	2.77
	2.88	2.66
Mean	2.77	2.74

Value accepted 2,755.

apparatus completely from the γ rays of the clay surrounding the mine. The constant temperature of the mine was 25° C. It is plain, that the fluctuations of temperature above the soil do not reach such depths. The gallery received fresh external air by means of the ventilation engines, belonging to the mine. The observations were performed independently by two observers; the results are given in the table below.

Each individual observation lasted 2 hours, the same range of electrometer divisions being always taken.

The mean value observed, when the apparatus was shielded, was by 0,09 I lower than that without iron cover. The difference, amounting only to 3%, I am inclined to ascribe to radioactive substances, contained in the air coming from outside. The constancy of the numbers obtained without shield is most remarkable; the deviations from the mean do not exceed 0.05 I and are far less than the fluctuations observed when the apparatus was shielded, in which case there were deviations to the extent of 0,2 I.

The current oscillations of the cosmic ray apparatus are generally explained as being caused by statistical fluctuations of the number of α particles emitted by the walls of the chamber. The magnitude γ_i of these fluctuations is expressed [1]) by the formula

$$\sqrt{\frac{10^5 \times J_0}{3600 . v}},$$

where J_0 denotes the residual ionization and v the volume of the chamber. Taking $J_0 = 2{,}8$ I and $v = 4000\ \mathrm{cm}^3$, we obtain $\gamma_i = \pm\ 0{,}14$ I. The fluctuations really observed are somewhat greater; this fact is easily explained if one considers that there are always additional errors e. g. from the scale readings. The constant numbers obtained by the author in the first set

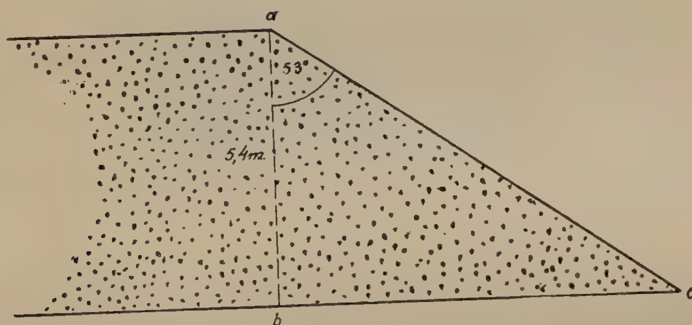


Fig. 1.

of experiments seem especially significant. The absence of statistical fluctuations in 8 consecutive observations is absolutely improbable. Thus I think the commonly observed oscillations to be due to external factors.

2. *Absorption measurements.* It was impossible to perform absorption measurements in the mine, its depth being too great. I decided

---

[1]) R. Steinmaurer. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIa, 281, 1930.

therefore to do the experiments outside, using *NaCl* dust, which had been rejected from the salt-mill as having no commercial value. The rejected dust had formed a wall of considerable extent, exceeding 5 meters in height; this wall is shown in section in fig. 1. The part *abc* of the wall was cut away; then horizontal tunnels were cut and a wooden box introduced, into which the apparatus could be pushed so that the central point of the apparatus was 1 m distant from the vertical surface. During the measurements I filled the wooden box with bags of rock-salt powder. In

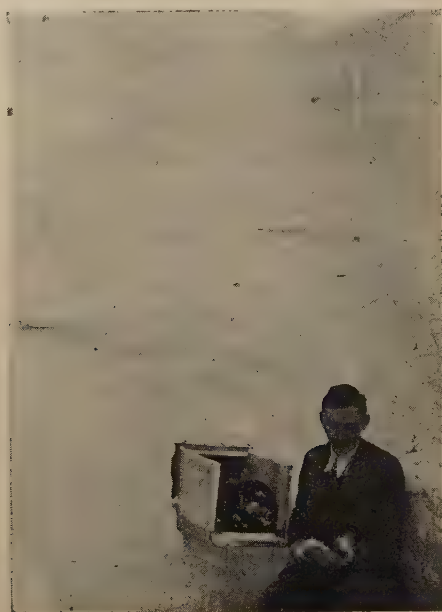


Fig. 2.

fig. 2 we see the Kolhörster apparatus and the wooden box, which has gone crooked under the pressure of the salt. The results obtained are given in table 2.

In each observation approximately the same voltage fall of the electrometer was taken, thus the time necessary for an experiment increased steadily with the depth of the rock salt layer. The atmospheric pressure was measured with a Paulin aneroid precision barometer. I assumed 0,7% change of the radiation for 1 mm. of mercury [1]). It might have been

---

[1]) Myssowski and Tuwim, ZS. f. Phys., *39*, 146, 1926.

Table II.

Measurements inside the hill of rock salt.

Date	Duration of experiment	Height of layer, cms	Cosmic rays, intens. observed	Atm. pressure, mm Hg	Cosmic rays, int. reduced to 755 mm	Mean values
17.VIII.34	3 h 0 min	0	2.69 I	754.4	2.69	2.83 I
	3 „ 0 „	0	2.97	755.4	2.97	
18.VIII.34	3 h 46 min	50	2.00	754.4	1.99	2.05 I
	3 „ 36 „	50	2.11	754.4	2.10	
18.VIII.34	4 h 20 min	150	1.38	754.4	1.37	1.42 I
19.VIII.34	4 „ 6 „	150	1.47	754.4	1.46	
19.VIII.34	4 h 14 min	200	1.47	752.9	1.45	1.45 I
19.VIII.34	4 „ 1 „	200	1.51	751.3	1.47	
21.VIII.34	4 „ 10 „	200	1.46	752.6	1.44	
23.VIII.34	4 h 18 min	290	1.29	750.3	1.24	1.27 I
	4 „ 14 „	290	1.35	750.3	1.30	

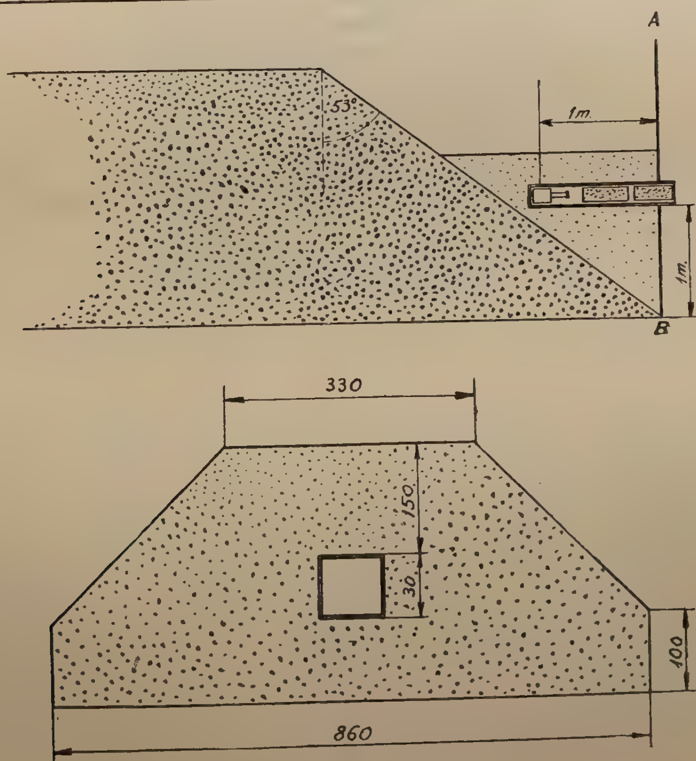


Fig. 3 a and b

supposed, that the interior of the rock-salt wall, which had been formed during the last few years, would contain some impurities. Therefore I thought it necessary to check the result obtained, using rock-salt dust, the chemical composition of which had been investigated. This was furnished directly from the mill. The experiment was carried out in the following way. At the foot of the rock-salt hill a wooden wall was constructed with a wooden tunnel leading from it. Powdered salt was then poured in. It formed a layer 1 meter thick between the box and the soil (fig. 3) to



Fig. 4.

absorb the γ rays from the earth. My aim was to create conditions as closely as possible approaching those met with in experiments on water absorption, as it seemed of interest to compare the relative transparence of both substances. For that reason I gave to the heap of salt as large lateral dimensions as possible. These dimensions are given for a depth of 150 cm of the rock salt in fig. 3b in cross-section. In this connection it was impossible to go farther than 200 cm, as the mass of fresh rock-salt already heeped up amounted to 40 tons; in consequence of pressure the wooden wall commenced to bulge, as seen in the photograph (fig. 4), taken when the whole construction was being pulled down. The results obtained with that arrangement are given in table III.

Table III.

Experiments with rock-salt[1]) mound.

Date	Duration of experiment	Height of salt layer, cms	Cosmic rays, intens. observed	Atmospheric pressure, mm. Hg	Intensity reduced to 755 mm	Mean value
5.IX.34	3 h 10 min	0	2.58 I	758.7	2.65 I	2.82 I
	3 „ 1 „	0	2.94	757.9	3.00	
4.IX.34	3 h 50 min	50	2.05	757.9	2.09	2.05 I
	3 „ 20 „	50	2.04	757.9	2.08	
5.IX.34	3 h 34 min	50	1.94	757.7	1.98	
	3 „ 36 „	50	2.01	757.7	2.05	
3.IX.34	3 h 55 min	100	1.46	755.4	1.46	1.57 I
	4 „ 0 „	100	1.51	755.9	1.52	
6.IX.34	3 h 50 min	100	1.59	756.9	1.62	
	3 „ 50 „	100	1.67	756.4	1.69	
2.IX.34	4 h 0 min	150	1.37	750.8	1.33	1.50 I
	4 „ 7 „	150	1.66	751.1	1.61	
	3 „ 55 „	150	1.58	751.8	1.55	
28.VIII.34	4 h 15 min	200	1.43	751.6	1.40	1.43 I
29.VIII.34	4 h 15 „	200	1.46	748.3	1.39	
	4 „ 5 „	200	1.58	748.3	1.50	

Fig. 5 gives a diagram relative to both sets of measurements. The mound experiments are marked by crosses, the others by circles. We see that the results are concordant; the more so, if we remember the great fluctuations to which the measurements by the Kolhörster apparatus are liable.

3. *Coefficient of absorption.* It is easily seen that the experimental curve (fig. 5) quite distinctly presents two parts: one from 0 to 1 m falls rapidly; from 1 m to 3 the descent is a smooth one. The distinction between the two parts is best seen in fig. 6, where the logarithms of intensity are plotted against the depth of the rock-salt layer. Computing μ/ρ the coefficient of mass absorption, by the formula $I = I_0\, e^{-\mu x}$, I obtained $4{,}9 \times 10^{-3}$ gr^{-1} cm^2 and $0{,}72 \times 10^{-3}$ gr^{-1} cm^2 respectively. It should be noticed, that the density ρ of powdered rock salt was only about ½

[1]) The salt contained: 97,4% $NaCl$, 1% $CaSO_4$, 1% of substances insoluble in HCl, ½% of H_2O. For these data I am indebted to M-r J. Woyciechowski, chief engineer of the mine at Wapno.

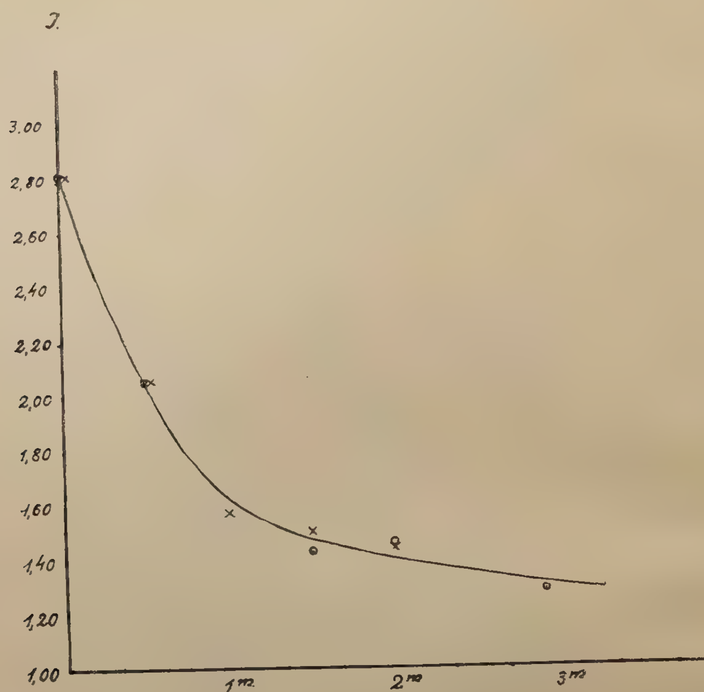

J.
3.00
2,80
2,60
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
1 m.
2 m
3 m

Fig. 5.

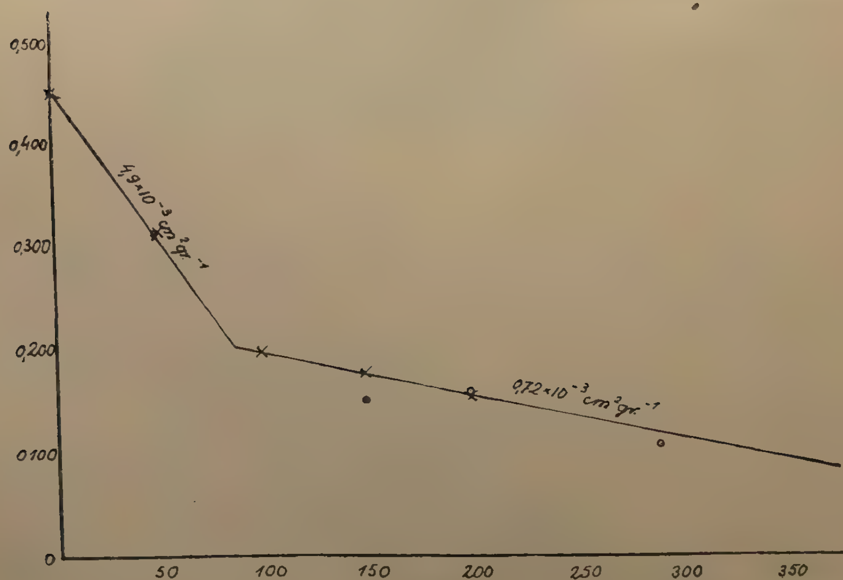

0,500
0,400
0,300
0,200
0100
0
50
100
150
200
250
300
350
4,9×10⁻³ cm² gr.⁻¹
0,72×10⁻³ cm² gr.⁻¹

Fig. 6.

of the density of the ordinary crystal form. To determine it I placed rectangular boxes open at the top, of about 4 litres capacity each, at different levels and found the density by weighing. The figures obtained agreed well with each other. I took as the mean $\rho = 1{,}295$ gr cm^{-3}.

The first steep part of the absorption graph is due to the transitional effect, which exists when cosmic rays pass from a medium of less density to a denser medium [1]). For this reason I accept for the absorption coefficient of rock-salt the figure $0{,}7 \times 10^{-3}$ gr^{-1} cm^2. The value found for water by Myssowsky and Tuwim [2]) with a similar apparatus was $3{,}6 \times 10^{-3}$, which is much higher.

III. Results.

That rock-salt is more transparent to cosmic rays than water is established beyond any doubt. The absolute value of μ/ρ, which was found $0{,}72 \times 10^{-3}$ gr^{-1} cm^2, should however be redetermined, as, on account of practical difficulties, the horizontal tunnel for the apparatus was not deep enough, and for this reason a part of the cosmic rays passed through a layer not sufficiently thick, which tends to lower the figure for the coefficient. The author hopes to carry out more accurate measurements in the near future.

One set of observations done in the deep rock-salt mine showed remarkable constancy of residual ionization, which it is impossible to reconcile with the widely spread belief that the oscillations shown by the apparatus for cosmic ray measurements are of statistical character. The oscillations are caused therefore by external agents, partly by showers of particles, known from photographs obtained by the Wilson apparatus.

The author takes this opportunity of expressing his best thanks to the Ministry of Education for the pecuniary grant, which permitted the purchase of the Kolhörster apparatus, used in this investigation.

During the measurements at Wapno I was assisted by Mr. Tad. Lewandowski, mechanician, to whom I am very indebted for his careful work and skill.

Warsaw, High School of Agriculture, Physical Laboratory.

Received April 1 st., 1935.

---

1) H. Schindler, ZS. f. Phys., *72*, 625, 1931.

2) Myssowski and Tuwim, ZS. f. Phys., *35*, 299, 1926.

Cena prenumeraty „Acta Physica Polonica" wynosi zł. 50.— za tom.
Cena ogłoszeń: Zewnętrzna (ostatnia) strona okładki — 200 zł., ½ strony — 100 zł., ¼ strony — 50 zł. Wewnętrzna strona okładki oraz ogłoszenia bezpośrednio za tekstem: cała strona — 100 zł., ½ strony — 50 zł.
W sprawie prenumeraty i ogłoszeń należy zwracać się do Administracji, Warszawa, Hoża 69 (Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu).

Prix d'abonnement des „Acta Physica Polonica" — 50 zł. pol. (10 doll. am.) par volume.
Annonces (prix par numéro): 3e page de couverture — 25 zł. par ¼ de page, 4e page de couverture — 50 zł. par ¼ de page. Intérieur du numéro: 25 zł. par ¼ de page.
Pour tout ce qui concerne les abonnements et annonces adresser la correspondance à l'Administration, Varsovie (Pologne), 69, rue Hoża.

Drukarnia i Litografja JAN COTTY Warszawa, ul. Kapucyńska 7.